Über die

Kondensation von Oxalester mit Äthoxycrotonsäureester,

sowie über die

wechselseitige Umlagerung eines Pentamethylen-derivates in eine α-Pyronverbindung.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Karl Schöllkopf

aus Kirchheim-Teck.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Kirchheim-Teck
A. Gottlieb's & J. Oßwald's Buchdruckereien
1914.

Von der Fakultät angenommen
am 17. November 1913.

Meinen lieben Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Tübingen von Sommer 1912 bis Herbst 1913 ausgeführt. — Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. W. Wislicenus,

auf dessen Anregung ich diese Arbeit unternahm, sage ich für das mir stets bewiesene Wohlwollen und für die liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichen Dank.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553613_0010

Einleitung.

Eine der fruchtbarsten Synthesen der organischen Chemie ist ohne Zweifel die schon seit fast 30 Jahren als „Esterkondensation“ bekannte Reaktion von Säureestern mit Verbindungen, die eine reaktionsfähige Methengruppe enthalten.

Die zum ersten Mal ausgeführte derartige Synthese ist die des Acetessigesters, den Geuther (1868) durch Einwirkung von Natrium auf Essigester erhielt. Bei dieser Reaktion vereinigen sich zwei Moleküle Essigester unter Alkoholaustritt, indem die Carbäthoxylgruppe des einen in die Methylgruppe des andern eingreift. Im Jahre 1886 gelang es W. Wislicenus, auf analoge Weise den Oxalester mit dem Essigester zu kondensieren, wobei der Oxalester die Funktion der Carbäthoxylgruppe übernahm, der Essigester mit der Methylgruppe reagierte. 1887 veröffentlichte dann Claisen unabhängig von W. Wislicenus die Synthese des Benzoylessigesters aus Benzoesäureester und Essigester und zeigte, daß man Säureester auch mit Ketonen kondensieren kann.

Durch die Verteilung der beiden Funktionen auf verschiedene Ester, wie sie W. Wislicenus zum ersten Mal durchgeführt hatte, war die Möglichkeit einer allgemeinen Anwendung dieser Methode gegeben. Dies zeigte sich in der Folgezeit an dem Auffinden noch zahlreicher derartiger Reaktionen. Eine Zusammenstellung der bis 1909 ausgeführten Synthesen auf diesem Gebiet hat Kostenbader[1]) gegeben.

Die bei der Esterkondensation in Reaktion tretenden zwei Komponenten werden zweckmäßig als Ester- und Methenkomponente unterschieden.

Als Esterkomponente kommen besonders die Ester der starken organischen Säuren in Betracht, vor allem der

1) Kostenbader, Diss. Tübingen (1909).

Oxalester, der als Kriterium für das Vorhandensein reaktionsfähiger Methengruppen gelten kann. Mit ihm sind daher auch die meisten Kondensationen ausgeführt worden. Zur Übernahme der Esterfunktion eignen sich nur einige wenige Ester.

Die Verbindungen, die als Methenkomponente in Frage kommen können, sind dagegen weit zahlreicher. Damit eine Substanz sich als eine solche Komponente erweist, ist eine Methengruppe (—CH_2—), welche sich in der Nachbarschaft von Doppelbindungen, z. B. einer Carbonylgruppe befindet, erforderlich. Nur dürfen derartige Verbindungen nicht zu sauren Charakter haben, da sonst infolge der Salzbildung der sauren Komponente mit dem alkalischen Kondensationsmittel die Reaktion im allgemeinen verhindert wird.[1])

Als Kondensationsmittel wurden früher fast ausschließlich Natrium oder Natriumäthylat angewandt. In den letzten Jahren hat jedoch W. Wislicenus und sein Mitarbeiter mit Kaliumäthylat günstigere Resultate erzielt.[2])

Für den eigentlichen Verlauf einer solchen Esterkondensation stellte Claisen[3]) die heute ziemlich allgemein anerkannte Theorie auf. Danach vollzieht sich z. B. die Acetessigestersynthese in folgenden zwei Phasen:

1) Addition von einem Molekül Natriumäthylat an die Esterkomponente.

$$CH_3.COOC_2H_5 + Na\,OC_2H_5 = CH_3.C\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$$

2) Austritt von zwei Molekülen Alkohol zwischen diesem Additionsprodukt und der Methenkomponente.

$$CH_3.C\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + H\,CH.COOC_2H_5 = CH_3.C\begin{matrix}ONa\\=CH.COOC_2H_5\end{matrix} + 2\,C_2H_5OH$$

Diese Theorie besagt ferner, daß eine Reaktion zwischen einer sogenannten Methingruppe (CH≤) und einer Carbäthoxylgruppe nicht möglich ist, da stets zwei Wasserstoffatome

1) Vgl. Kostenbader, Diss. Tübingen (1909) S. 10—12; ferner Kurtz, Diss. Tübingen (1912).

2) Ber. d. d. chem. Ges. **41,** 3334, 3761, 4123 (1908); **42,** 785 (1909); **43,** 229, 1827 (1910).

3) Annalen **297,** 92.

an dem Kohlenstoffatom vorhanden sein müssen, damit die Reaktion in obigem Sinne erfolgen kann. Es hat sich denn auch bis jetzt eine derartige Reaktion nicht verwirklichen lassen[1]).

Ein Beispiel zu dem oben erwähnten Falle, wonach einer Methengruppe, trotz der Nachbarschaft einer Doppelbindung keine Reaktionsfähigkeit zukommt, bietet der Acetessigester. Seiner Konstitutionsformel: $CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$ entsprechend besitzt er zwei Methengruppen[2]) in der Nähe von Carbonylgruppen und müßte sich daher wie Aceton $CH_3.CO.CH_3$ verhalten, das mit zwei Molekülen Oxalester reagiert.

Bei dem Versuche Acetessigester mit Oxalester zu kondensieren, wird jedoch durch das sich bildende Alkalisalz $CH_3.C(ONa):CH.COOC_2H_5$ die eine Methengruppe in eine Methingruppe übergeführt, sodaß nur noch die zweite Methengruppe in Frage kommt. Diese noch intakte Gruppe scheint aber infolge des Salzcharakters der Substanz nicht zu reagieren, denn die Kondensation des Natracetessigesters mit Oxalester ist nicht möglich. Es müßte in diesem Falle eine Dinatriumverbindung: $COOC_2H_5.C(ONa):CH.C(ONa):CH.COOC_2H_5$ entstehen, die aber wegen des Überschusses an gebundenem Alkali sehr unbeständig sein müßte. Derartig unbeständige Reaktionsprodukte bilden sich aber eben sehr schwer und deshalb unterbleibt die Kondensation.

Ein gleiches Verhalten konstatierte Kostenbader[3]) bei dem Kaliumacetylaceton $CH_3.C(OK):CH.CO.CH_3$, das noch zwei Methengruppen in reaktionsfähiger Stellung enthält.

Als aber Brass[4]) und nach ihm Kostenbader an Stelle der Kaliumverbindung das Aluminiumacetylaceton anwandten, gelang ihnen die Kondensation mit einem bezw. zwei Molekülen Oxalester. Da im Gegensatz zur Kaliumverbindung dem Aluminiumderivat ein ausgesprochener Salzcharakter nicht zukommt — es ist u. a. unzersetzt destillierbar — so dürfte dies der Grund für das verschiedene Verhalten sein.

---

1) W. Wislicenus, Annalen **246,** 339.
Vgl. auch Claisen, Annalen **297,** 95.

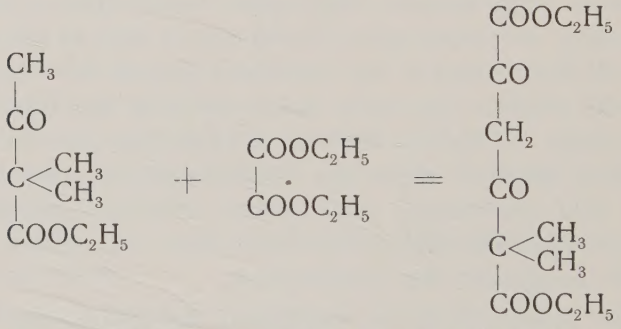
2) Unter „Methengruppen" wird hier auch die Methylgruppe zu zählen sein.

3) Kostenbader, Diss. Tübingen S. 31.

4) Brass, Diss. Tübingen (1904).

Daraufhin versuchte Brass diese Kondensation auch beim Aluminiumacetessigester, der in seinen Eigenschaften an das Aluminiumacetylaceton erinnert. Eine Reaktion scheint nach ihm auch vor sich gegangen zu sein, es war ihm jedoch nicht möglich, ein einheitliches Kondensationsprodukt zu isolieren. Auf Grund eines angestellten Versuches halte ich eine Kondensation ebenfalls für wahrscheinlich. Zur endgültigen Entscheidung sind jedoch noch weitere Versuche wünschenswert.

Da nun der Acetessigester selbst infolge Salzbildung als Methenkomponente nicht in Betracht kommen kann, wurden seine Alkylderivate, die bei der Kondensation keine Salze mehr bilden können, benutzt. So gelang es Conrad[1]), den von der Ketoform abstammenden Dimethylacetessigester mit Oxalester unter normalem Verlauf zu kondensieren.



Dimethylacetessigester Oxalester Oxaldimethylacetessigester

Ebenso fand Brass[2]), daß auch der von der Enolform sich ableitende Äthoxycrotonsäureester mit Oxalester kondensationsfähig ist. Die auffällige und ungewöhnliche Erscheinung eines tiefroten Kondensationsproduktes, das von Brass selbst nicht mehr untersucht wurde, gab die Veranlassung zur vorliegenden Arbeit.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. **33,** 3432.
2) Brass, Diss. Tübingen (1904).

Allgemeiner Teil.

Kondensation des Äthoxycrotonsäureesters mit Oxalester.

Die Kondensation wird mit molekularen Mengen der Komponenten und 2 Mol. Kaliumäthylat in alkoholisch-ätherischer Lösung ausgeführt. Als Kondensationsprodukt erhält man eine rote bis violettrote Kaliumverbindung in guter Ausbeute. Bei Anwendung von nur einem Mol. Kalium ist die Ausbeute jedoch geringer.[1])

Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_8H_{14}O_3}_{\text{Äthoxycroton-säureester}} + \underbrace{C_6H_{10}O_4}_{\text{Oxalester}} + KOC_2H_5 = \underbrace{C_{10}H_{11}KO_5}_{\text{Kondensations-produkt}} + 3\,C_2H_5OH.$$

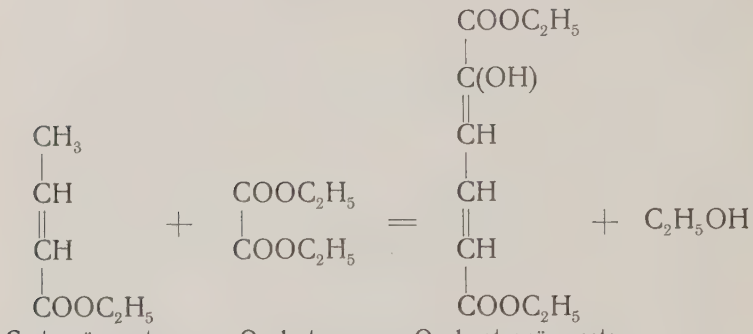
Dabei treten 2 Moleküle Alkohol aus. Da sich an der Kondensation nur ein Molekül Oxalester beteiligt, so muß eine Ringbildung stattgefunden haben. Es kamen dabei zwei Möglichkeiten in Betracht: eine laktonartige Ringschließung und die Bildung eines Pentamethylenderivates.

Für eine laktonartige Formel schien die von Lapworth[2]) ausgeführte Kondensation des Crotonsäureesters mit Oxalester zu sprechen. Diese verläuft zunächst in normaler Weise, indem der Oxalcrotonsäureester entsteht. Beim Kochen dieses Esters mit Salzsäure oder beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt

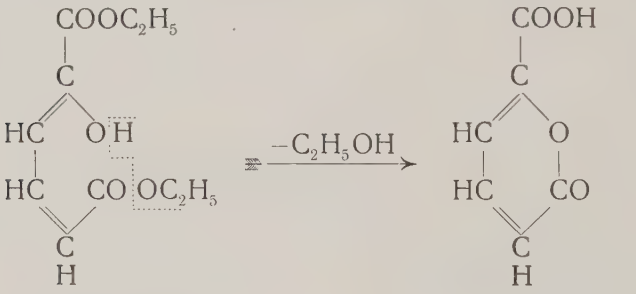
1) Brass, der die Kondensation mit einem Mol. Natriumäthylat ausführte, hat offenbar eine geringere Ausbeute erzielt, da er noch den dritten Teil des Äthoxycrotonsäureesters zurückgewann.

2) Journal of the Chem. Society **79**, 1280; ferner Centralblatt 1900 II, 174.

tritt dann unter Alkoholabspaltung Ringschluß zu einer 1,2-Pyron-6-Carbonsäure[1]) ein. Gleichzeitig findet durch die Salzsäure eine Verseifung der Carbäthoxylgruppe statt.

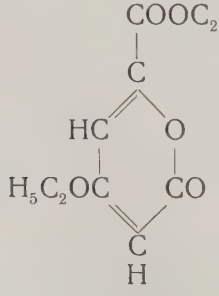


Crotonsäureester Oxalester Oxalcrotonsäureester



Oxalcrotonsäureester 1,2-Pyron-6-Carbonsäure

In unserem Falle müßte demnach bei Annahme eines analogen Reaktionsverlaufes in dem Kondensationsprodukt ein Kaliumsalz des 4-Äthoxyl-1,2-Pyron-6-Carbonsäureesters $C_{10}H_{12}O_5$ vorliegen.

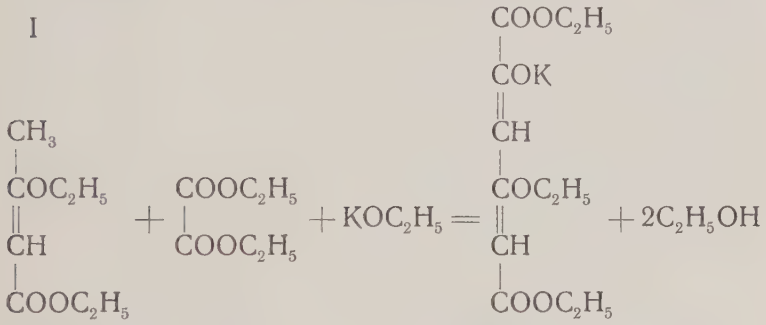


1) Die Bezeichnung ist nach der in Richters Lex. angegebenen gewählt.

Daß dieser Ester ein Kaliumsalz bildet, war jedoch von vornherein unwahrscheinlich. Ferner ließ sich die ausgesprochene Farbnatur des Kondensationsproduktes bei Annahme einer derartigen Laktonformel, der kein chromophorer Charakter zukommt, nicht erklären. So schien also nur noch die andere Möglichkeit des Ringschlusses in Frage zu kommen. Die weitere Untersuchung u. a. auch die Tatsache, daß sich das Kondensationsprodukt wie ein 1,2-Diketon verhält, ergab dann, daß in der Tat nur der zweite Fall, bei dem ein Pentamethylenderivat entsteht, in Betracht kommt.

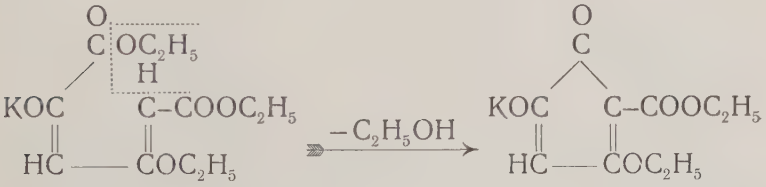
Die Kondensation ist hier als in zwei Phasen verlaufend zu denken.

I



Äthoxycrotonsäureester — Oxalester — Kaliumsalz des Oxaläthoxycrotonsäureesters

II

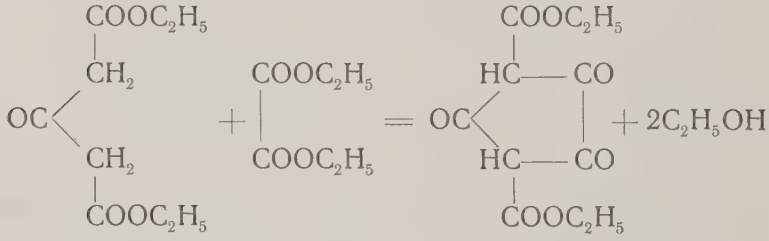


Kaliumsalz des Oxaläthoxycrotonsäureesters — Kaliumsalz des Oxalyläthoxycrotonsäureesters

Der erste Teil des Reaktionsverlaufes, bei dem eine reaktionsfähige Methengruppe mit einer Carbäthoxylgruppe des Oxalesters in Reaktion tritt, ist eine gewöhnliche Esterkondensation. Dabei bildet sich das Kaliumsalz des Oxaläthoxycrotonsäureesters, welches jedoch nicht für sich bestehen kann, sondern infolge Alkoholabspaltung zwischen

einer Ester- und einer Methingruppe in das Kaliumsalz des Oxalyläthoxycrotonsäureesters übergeht. Die zweite Phase der Kondensation ist also eine auffallende Reaktion und war nicht vorauszusehen.

Im Laufe der Erforschung der Esterkondensationen sind eine Reihe von interessanten Ringsynthesen auf diesem Gebiet ausgeführt worden. Einige führten zu Verbindungen, in denen der Ring aus 6 Kohlenstoffatomen besteht (Phloroglucinsynthese von Baeyer). Fünfgliedrige C-Ringe sind bei Esterkondensationen häufiger beobachtet worden. So sind verschiedene Beispiele bekannt, in denen bei der Kondensation mit Oxalester Ringschluß zu Pentamethylenderivaten stattfindet. In fast allen diesen Fällen enthält die Methenkomponente zwei gleichwertige reaktionsfähige Methengruppen, mit welchen die zwei Carbäthoxylgruppen des Oxalesters reagieren. Als Beispiel möge die Kondensation des Acetondicarbonsäureesters mit Oxalester[1]) dienen, die mit vorliegender Kondensation eine gewisse Ähnlichkeit aufweist und ebenfalls zu einem Triketopentamethylenderivat führt.



Acetondicarbonsäureester — Oxalester — Triketo-Pentamethylen-Dicarbonsäureester

Auch die von Claisen und Ewan[2]) ausgeführte Kondensation des Dibenzylketons mit Oxalester, wobei das Oxalyldibenzylketon resultiert, gehört hierher.

Von diesen Ringbildungen unterscheidet sich die vorliegende insofern, als wir beim Äthoxycrotonsäureester nur

1) Rimini, Gazz. chim. **26** II, 374.

2) Annalen **284,** 245. Über weitere Ringsynthesen des Oxalesters zu Pentamethylenderivaten cf.:
Dieckmann, Ber. d. d. chem. Ges. **27,** 965; **30,** 1470; **32,** 1931; **35,** 3206.
W. Wislicenus und Schwanhäuser, Annalen **297,** 98.
Diels, Ber. d. d. chm. Ges. **39,** 1336.

eine Methengruppe haben. Der Verlauf der Kondensation in der zweiten Phase ist also offenbar nicht im Sinne der Claisenschen Theorie zu verstehen, da die Carbäthoxyigruppe in eine Methingruppe eingreift. Die nachträgliche Alkoholabspaltung dürfte meiner Ansicht nach allein auf Grund sterischer Verhältnisse zu erklären sein.

Da der Oxalcrotonsäureester für sich beständig ist, so muß in unserem Falle die Äthoxylgruppe einen besonderen Einfluß ausüben.

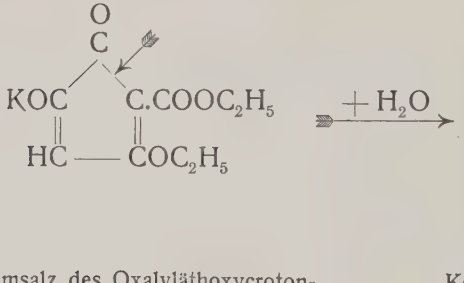
Bei der Kondensation des Äthoxycrotonsäureesters mit Oxalester wäre es nicht ausgeschlossen gewesen, daß der erstere zum Teil mit sich allein (analog dem Essigester) ein Kondensationsprodukt hätte bilden können, da er zugleich eine Methen- und eine Estergruppe enthält. Bei einem mit Äthoxycrotonsäureester und Kaliumäthylat allein angestellten Versuch konnte jedoch keine Reaktion beobachtet werden.

Aufspaltung des Pentamethylenringes und neuer Ringschluß zu einem α-Pyronderivat.

Eine interessante Bestätigung dafür, daß der Verlauf der Kondensation in der geschilderten Weise stattfindet, ergibt sich aus einer Reihe von Tatsachen, die an das merkwürdige Verhalten des roten Kondensationsproduktes in wässeriger oder verdünnter alkoholischer Lösung anknüpfen. Es zeigt sich nämlich, daß die rote Farbe der wässerigen Lösung des Salzes bei längerem Stehen verschwindet, indem diese eine gelbe Farbe annimmt. Dieser Vorgang kann durch Kochen beschleunigt werden und tritt auch bei längerem Kochen in verdünntem Alkohol auf. Anfänglich glaubte ich, daß diese Erscheinung von einer Verseifung der unbeständigen Äthoxylgruppe herrühre (vergl. S. 23); ich war daher nicht wenig erstaunt, als es sich herausstellte, daß die Entfärbung auf eine Umwandlung des roten Kaliumsalzes in ein Pyronderivat zurückzuführen war. Mit andern Worten: die bei der Kondensation diskutierte Möglichkeit der Ringschließung, bei der ein Laktonring entsteht, fand sich hier, allerdings auf einem andern Wege und in einer ganz unerwarteten Weise, verwirklicht. Wie ist nun dieser Vorgang im einzelnen zu denken?

Durch das Kochen in Wasser oder besser verdünntem Alkohol wird zunächst der Fünferring unter Wasseraddition an der in der Formel bezeichneten Stelle aufgespalten[1]) und wir gelangen zu einer Verbindung — allerdings nicht isolierbar — welche in naher Beziehung zu dem bei der Kondensation angenommenen Oxaläthoxycrotonsäureester steht. Die wässerig-alkoholische Lösung enthält die Estersäure (bezw. das Salz) der zweibasischen Oxaläthoxycrotonsäure, die ätherische Kalium-äthylatlösung den Ester (bezw. das Salz). Diese hypothetische Estersäure spaltet nun als δ-Oxycarbonsäureester Alkohol ab und geht in ein doppelt ungesättigtes δ-Lakton bezw. α-Pyronderivat über. Durch nachstehende Formeln sei der Vorgang der Aufspaltung (I) und des Ringschlusses (II) veranschaulicht.

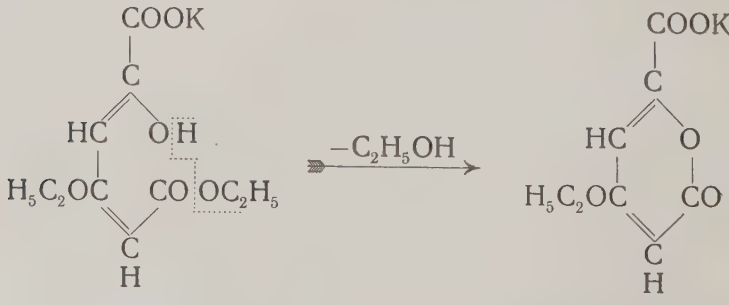
I.



Kaliumsalz des Oxalyläthoxycroton-säureesters

Kaliumsalz der hypoth. Estersäure

II



Kaliumsalz der hypoth. Estersäure

Kaliumsalz der 4-Äthoxyl-1,2-Pyron-6-Carbonsäure

1) Dieser Vorgang läßt sich mit der Säurespaltung bei β-Ketocarbonsäureestern z. B. beim Acetessigester vergleichen.

Der Ringschluß in vorliegendem Falle ist nach dem sonstigen Verhalten der δ-Laktone, welche durch Wasser und Alkohol leicht aufgespalten werden, eine auffallende Erscheinung.

Durch Zersetzen des zunächst erhaltenen Kaliumsalzes der 4-Äthoxyl-1,2-Pyron-6-Carbonsäure mit verdünnter Schwefelsäure läßt sich leicht die Säure gewinnen. Diese kann dann in einfacher Weise durch die bekannte Methode der Veresterung — Einleiten trockenen Salzsäuregases in die absolut-alkoholische Lösung der Säure — in den 4-Äthoxyl-1,2-Pyron-6-Carbonsäureester übergeführt werden.

Wenn schon auf Grund der Analysen der Pyronsäure und des Esters an Stelle der gegebenen Erklärungsweise für den obigen Reaktionsvorgang sich nur schwerlich eine andere aufstellen lassen dürfte, so war dies durch die Möglichkeit, den Pyronester in eine Pyridinverbindung überführen zu können, vollends außer Frage gestellt.

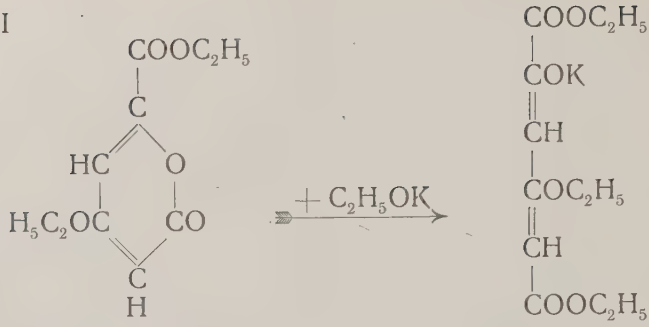
Auch der nun zu beschreibende Vorgang, wonach man umgekehrt vom Pyron- zum Pentamethylenring gelangt, findet nur bei Annahme eines doppelt ungesättigten Laktonringes eine befriedigende Erklärung.

Umlagerung des Pyronesters in den Oxalyl-äthoxycrotonsäureester.

Diese Umlagerung geht durch Einwirkung von Kaliumäthylat auf den Pyronester in einer Äther-Benzollösung leicht vor sich. Wie ist nun der Mechanismus dieser Reaktion zu denken?

Folgende Erklärungsweise kommt meines Erachtens hier allein in Betracht. Es findet zunächst Aufspaltung des Pyronringes statt, indem Kaliumäthylat angelagert wird, wie das bei δ-Laktonen häufig beobachtet wurde. Dabei gelangen wir zu einer Verbindung, die mit dem bei der Kondensation ebenfalls sich bildenden hypothetischen Kaliumsalz des Oxaläthoxycrotonsäureesters identisch ist. Aus diesem Grunde konnte es auch hier nicht isoliert werden, sondern unter Alkoholabspaltung geht dieses in bekannter Weise in das rote Kaliumsalz des Oxalyläthoxycrotonsäureesters über.

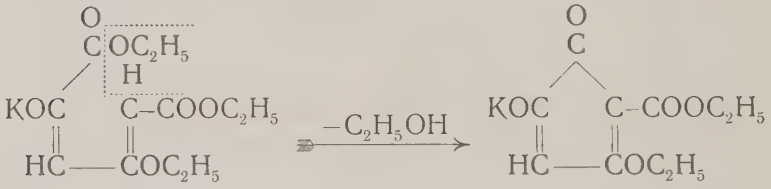
I



4-Äthoxyl-1,2-Pyron-6-Carbonsäureester

Kaliumsalz des Oxaläthoxycrotonsäureesters

II

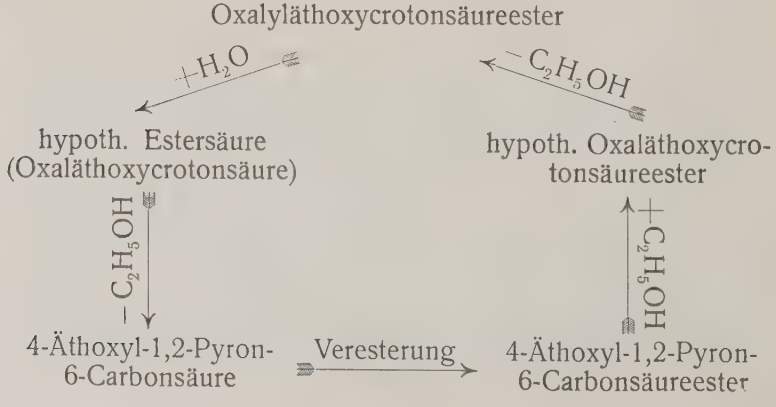


Kaliumsalz des Oxaläthoxycrotonsäureesters

Kaliumsalz des Oxalyläthoxycrotonsäureesters

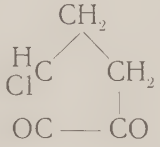
Der Verlauf der Umlagerung in ihrem zweiten Teil ist also mit dem der Esterkondensation in der zweiten Phase identisch.

Auf Grund der soeben beschriebenen Umlagerung, wonach sich der Pyronester in das Kaliumsalz des Oxalyläthoxycrotonsäureesters, von dem wir ausgegangen waren, überführen läßt, können wir von einem vollständigen Kreisvorgange sprechen. Es sei dies durch nachstehendes Schema veranschaulicht.



Eine derartige Beziehung zwischen einem Pentamethylen- und einem α-Pyronderivat, wonach beide Ringsysteme sich gegenseitig ineinander überführen lassen, ist meines Wissens bisher noch nicht beobachtet worden. Eine diesbezügliche Andeutung fand ich jedoch in einer Arbeit von H. v. Pechmann[1]) „Über die Cumalinsäure und das Cumalin die Muttersubstanz des Cumarins".

„Zum Schluß möchte ich noch darauf hinweisen, daß Hantzsch[2]) durch Spaltung des Phenols mittels Chlor in alkalischer Lösung eine Verbindung erhalten hat, welche zu der hypothetischen Formylcrotonsäure vielleicht in naher Beziehung steht. Er beschreibt ein 1,2-Diketo-R-Pentametylenderivat von der Zusammensetzung:



und nimmt an, daß diese Verbindung in wässeriger oder alkalischer Lösung nicht unverändert bestehe, sondern unter Sprengung des Fünfringes durch Wasser in eine Säure mit offener Kette übergeführt wird, um sich beim Ausscheiden in fester Form wieder in die ursprüngliche Substanz zurückzuverwandeln. Von jener Säure bleibt es unentschieden, nach welcher der folgenden Formeln:

$$COOH—CH_2—CH_2—CHCl—COH$$
$$COOH—CHCl—CH_2—CH_2—COH$$

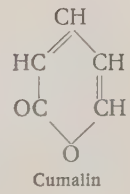
sie zusammengesetzt ist. Wie man sieht, stehen diese Verbindungen in nahen Beziehungen zu der vom Cumalin[3]) sich ableitenden Formylcrotonsäure

$$COOH—CH=CH—CH_2—COH.$$

1) H. v. Pechmann, Annalen **264**, 308.

2) Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1484.

3) Anm. d. Verf.: Das Cumalin ist das einfachste α-Pyron; man spricht daher an Stelle des α-Pyronringes auch von einem Cumalinring.



Cumalin

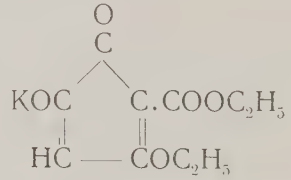
Es drängt sich hier die Frage auf, ob jene Säuren nicht unter Umständen ein Cumalinderivat und ob anderseits die Formylcrotonsäure aus Cumalin nicht auch ein Diketo-R-Penten liefern kann. Soweit das Cumalin in Betracht kommt, muß diese Frage nach den vorliegenden Beobachtungen verneint werden, jedoch kann die weitere Untersuchung des einstweilen noch schwer zugänglichen Körpers möglicherweise über die Beziehungen des Cumalin- und Pentamethylenringes Aufschluß geben".

Daraus ist ersichtlich, daß die Vermutung, die v. Pechmann bezüglich der gegenseitigen Umwandlung des Pentamethylenringes in den α-Pyronring hatte, im Prinzip richtig war. Seine hypothetische Formylcrotonsäure sollte im einen Falle ein Pentamethylen- im andern Falle ein α-Pyronderivat bilden, die dann umgekehrt durch Aufspaltung wieder die hypothetische Säure ergeben sollten. Dies trifft nun bei der Formylcrotonsäure allerdings nicht zu, dagegen konnte in unserem Falle bei dem mit ihr vergleichbaren hypothetischen Oxaläthoxycrotonsäureester dieses eigenartige Verhalten beobachtet werden.

Ob und inwieweit diese Erscheinung des gegenseitigen Überganges zweier Ringsysteme sich auch noch an andern Pentamethylen- oder α-Pyronderivaten beobachten läßt, muß die weitere Untersuchung ergeben.

Derivate des Pentamethylenringes.

Das bei der Kondensation erhaltene **Kaliumsalz des Oxalyläthoxycrotonsäureesters** [1])

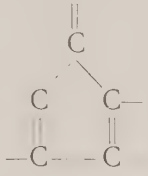


läßt sich aus absolutem Alkohol umkristallisieren, wobei man mikroskopisch-kleine, dunkelrote Nädelchen erhält. Beim Er-

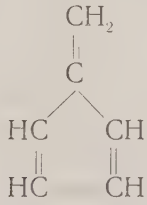
1) An Stelle dieser Bezeichnung wurde meistens der einfachere Ausdruck „rote Kaliumverbindung" angewandt.

hitzen schmelzen sie bei etwa 240° unter Zersetzung. Das Verhalten in Wasser und verdünntem Alkohol beim Kochen ist schon erwähnt worden.

Für die rote Kaliumverbindung kommt nur die obige Konstitutionsformel, der ein Cyclopentadienring zu Grunde liegt, in Betracht. Dafür spricht außer dem schon diskutierten Verlauf der Kondensation der stark ausgeprägte Farbcharakter der Substanz, denn die Gruppierung:

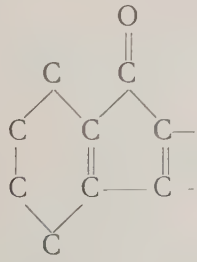


zeigt, wie aus einer Reihe von Beispielen hervorgeht, deutlich chromophore Eigenschaften. So konnte Thiele einen gelbgetärbten Kohlenwasserstoff das Fulven darstellen,



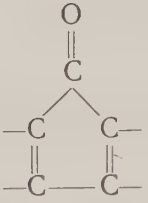
das die gleiche Anordnung der Doppelbindungen zeigt. In den Derivaten des Fulvens liegen bereits mehr oder weniger rotgefärbte Substanzen vor.

Verbindungen vom Typus des Indons

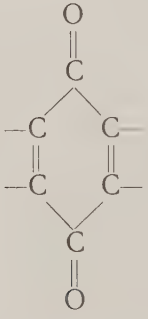


besitzen ebenfalls stark chromophore Eigenschaften.

Die Atomgruppierung:



steht ferner in naher Beziehung zu derjenigen des p-Chinons

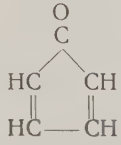


in der sie sozusagen zweimal enthalten ist.

Demnach kann die rote Farbe der Kaliumverbindung nur durch eine derartige halbchinoide Anordnung der Doppelbindungen bedingt sein[1]).

Auch in noch einigen andern Fällen konnte auf Grund der roten Farbe auf das Vorhandensein des Cyclopentadienringes geschlossen werden, sofern nicht eine andere chromophore Gruppe in Betracht kam. So besitzt eine von der roten Kaliumverbindung sich ableitende rote Dianilinverbindung wahrscheinlich die gleiche Gruppierung. Bei der nachher zu besprechenden α- und β-Form des Oxalylacetessigesters wurde bei der Einwirkung von verdünntem Alkali oder Ammoniak das Auftreten einer

1) Das bis jetzt noch nicht dargestellte Cyclopentadienon,



von dem sich die rote Kaliumverbindung ableitet, dürfte zweifellos farbig und dem Benzochinon in seinen Eigenschaften sehr ähnlich sein.

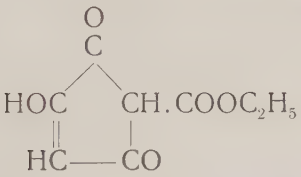
roten bis violettroten Farbe beobachtet, die auf die Bildung des Cyclopentadienringes zurückgeführt werden dürfte.

Der freie Oxalyläthoxycrotonsäureester (und zwar die Enolform), welcher die gleiche Färbung wie die rote Kaliumverbindung zeigen müßte, konnte nicht erhalten werden.

Auch der Versuch, an Stelle des Kaliums eine Äthylgruppe einzuführen, um dadurch gefärbte Derivate zu erhalten, verlief bei Anwendung von Äthylsulfat negativ.

Bei der Zersetzung der roten Kaliumverbindung wäre zunächst der freie Oxalyläthoxycrotonsäureester von der Formel $C_{10}H_{12}O_5$ zu erwarten gewesen, es konnten dabei jedoch nur zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung $C_8H_8O_5$ erhalten werden, denn wie sich zeigte, findet bei der Zersetzung zugleich eine Verseifung der Äthoxylgruppe statt, während die Carbäthoxylgruppe intakt bleibt. Auch bei der weiteren Untersuchung erwies sich die Äthoxylgruppe als ziemlich unbeständig. Es war einerlei, ob die Zersetzung in absolut-ätherischer oder in wässeriger Lösung vorgenommen wurde, in beiden Fällen trat eine Abspaltung der Äthylgruppe ein. Auch bei der Zersetzung in absolutem Alkohol durch Einleiten trockenen Salzsäuregases konnte eine Abspaltung nicht verhindert werden.

Die α-Form des Oxalylacetessigesters

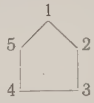


erhält man, indem man die rote Kaliumverbindung in absolutem Äther mit einem Mol. der berechneten Menge konzentrierter Schwefelsäure versetzt und dann mit Aceton extrahiert. Der Ester kristallisiert in gelblich-weißen Nadeln, die beim Erhitzen zwischen 145—150° unter Zersetzung schmelzen. Er zeigt deutlich sauren Charakter, denn seine wässerige Lösung färbt blaues Lakmuspapier rot. In Soda ist er schon in der Kälte unter Entwicklung von Kohlensäure löslich. Diese Lösung besitzt, gleich der mit verdünnter Alkalilauge in der Kälte bereiteten, eine gelbe bis gelbrote Farbe. Die alkoholische

Lösung des Esters gibt mit Eisenchlorid eine gelbrote Färbung (stärker als Kaliumbichromatlösung).

Dies Verhalten spricht also für das Vorhandensein einer Enolgruppe[1]). Die sauren Eigenschaften, die dieser Gruppe schon an und für sich zukommen, werden hier durch die negative Carbäthoxylgruppe noch verstärkt.

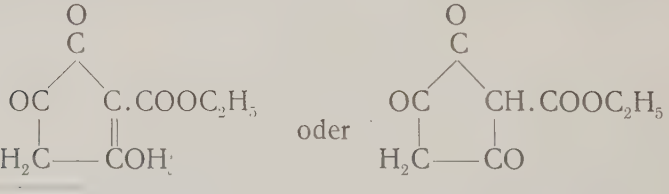
Diese Enolgruppe könnte nun an der mit (3) oder (5) bezeichneten Stelle des Ringes sitzen,



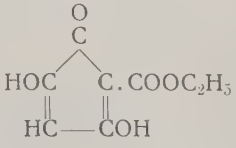
Im ersten Falle hätten wir zwei freie Ketogruppen in Nachbarstellung zueinander, die offenbar eine ausgeprägtere Farbe bedingen, als sie die α-Form aufweist. Es scheint mir demnach wahrscheinlicher, daß die Enolgruppe sich an dem mit (5) bezeichneten Kohlenstoffatom befindet. Demgemäß käme der α-Form die obige Konstitutionsformel zu.

Dafür spricht auch das weitere Verhalten der α-Form. Mit Orthophenylendiamin gibt sie ein Azinderivat. Die Bildung einer Azoverbindung ist auf Grund dieser Formel, die deutlichen Phenolcharakter erkennen läßt, ebenfalls verständlich. Außerdem leitet sich von der α-Form noch ein Mono- und Di-Phenylhydrazon ab.

Ein von der α-Form ziemlich abweichendes Verhalten zeigt die mit ihr isomere gelbe **β-Form des Oxalylacetessigesters.**



1) Die Möglichkeit, daß zwei Enolgruppen vorliegen könnten, ist bei der gelblich-weißen α-Form als auch gelben β-Form auszuschließen; denn die in diesem Falle vorhandene chromophore Gruppierung:



würde eine rote Farbe bedingen.

Man erhält sie aus der roten Kaliumverbindung, indem man diese mit viel überschüssiger 25%iger Schwefelsäure zersetzt. Aus der α-Form kann sie ebenfalls erhalten werden. Diese wird in Soda gelöst und dann ein Überschuß von Schwefelsäure hinzugefügt. Ferner bildet sie sich auch, wenn man die α-Form in wässeriger Lösung kocht und Schwefelsäure zugibt.

Die aus Essigester umkristallisierte Substanz besitzt die Form kleiner gelber, etwas orangegetönter Nädelchen vom Schmelzpunkt 104—105°. Im Gegensatz zu der α-Form zeigt die β-Form keine oder nur sehr schwach saure Eigenschaften. In Soda ist sie in der Kälte kaum, in kalten Alkalien dagegen mit tiefroter Farbe löslich. Ihre alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine etwas schmutzig-rotbraune Färbung.

Merkwürdig ist das sonstige Verhalten der β-Form. Mit Orthophenylendiamin scheint sie nicht zu reagieren, denn das bei der α-Form sich so leicht bildende Azin konnte nicht erhalten werden. Diazobenzolchlorid wirkt auf die β-Form ebenfalls nicht ein. Mit Phenylhydrazin konnten die bei der α-Form auftretenden Hydrazone nicht gewonnen werden, es entstand nur ein roter Körper, der aber kein Hydrazon sein dürfte.

Eine Übereinstimmung zeigen beide Formen nur darin, daß durch Einwirkung von alkoholischem Kali (oder auch Pyridin) dieselbe gelbe Verbindung erhalten wurde.

Auf Grund des von der α-Form zum Teil sehr abweichenden Verhaltens der β-Form, vermutete ich anfänglich, daß eine Isomerie überhaupt nicht bestehen würde. Da bei der Einwirkung von alkoholischem Kali oder Ammoniak auf die β-Form Verbindungen entstehen, in denen zwei Moleküle Oxalylacetessigester sich unter Wasseraustritt vereinigt haben, so hätte die β-Form die diesen Salzen zu Grunde liegende freie „Biverbindung“ sein können.

Die Analysen ergaben jedoch Werte, die für eine derartige Verbindung nicht sprechen und nach denen es sich nur um eine zu der α-Form isomere Verbindung handeln kann.

Die Tatsache, daß die β-Form einen beträchtlich niedrigeren Schmelzpunkt als die α-Form besitzt, wäre auch, im Falle daß sich obige Vermutung bestätigt hätte, nur schwer verständlich gewesen.

Für die weitere Beurteilung der Konstitution war noch die gelbe Farbe der β-Form maßgebend. Auf Grund derselben wurden in der obigen Formel zwei Ketogruppen in Nachbarstellung angenommen. Die Frage, ob noch eine dritte Ketogruppe oder an deren Stelle eine Enolgruppe vorhanden ist, dürfte schwer zu entscheiden sein.

Um einen einfachen Desmotropiefall im Sinne der Keto-Enolisomerie handelt es sich demnach bei der α- und β-Form offenbar nicht, da außerdem eine gegenseitige Umwandlung der beiden Formen nicht beobachtet werden konnte.

Beim Kochen der β-Form in Lösungsmitteln, namentlich Eisessig wurden etwas braungefärbte glänzende Blättchen erhalten. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln sind sie kaum löslich und zersetzen sich beim Erhitzen etwa oberhalb 220°. Die Analyse ergab Werte, die für eine Formel $C_{10}H_6O_5$ stimmen.

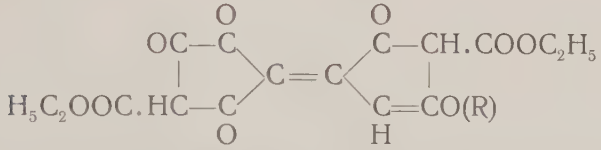
Das verschiedene Verhalten der α- und β-Form des Oxalylacetessigesters gegen wässerige Alkalilauge und Ammoniak in der Kälte ist oben bereits erwähnt worden; die erstere löst sich darin mit gelber Farbe auf, während die letztere eine tiefrote Lösung gibt. Bei der β-Form dürfte die rote Farbe wahrscheinlich mit der Bildung eines Cyclopentadienringes zusammenhängen. Um die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens der beiden isomeren Formen festzustellen, war es notwendig, die bei der Salzbildung entstehenden Verbindungen in freiem Zustande zu erhalten. Dies wurde erreicht, indem ich die betreffenden basisch wirkenden Stoffe in alkoholischer Lösung und in andern passenden organischen Lösungsmitteln auf die α- und β-Form des Esters einwirken ließ.

So wurde bei der Einwirkung von alkoholischem Kali (½ Mol.) sowohl auf die α- wie β-Form eine **gelbe,** in feinen Nädelchen kristallisierende **Kaliumverbindung** von der Zusammensetzung $C_{16}H_{13}O_9K$ erhalten.

Ein dieser Verbindung entsprechendes **gelbes Ammonsalz** $C_{16}H_{13}O_9$ (NH_4) ließ sich nur aus der β-Form gewinnen, während ein ebenfalls analoges **orangerotes Pyridinsalz** $C_{16}H_{13}O_9$ (C_5H_6N) wieder aus beiden Formen zu erhalten war.

Aus der Zusammensetzung dieser einander entsprechenden Verbindungen ist ersichtlich, daß es sich hier um kein einfaches

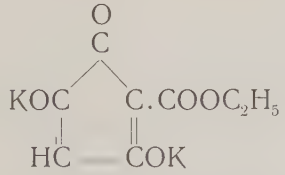
Salz des Oxalylacetessigesters handeln kann. Auf Grund der Kaliumbestimmung des gelben Salzes glaubte ich anfänglich, es hier mit einem sauren Salz des Oxalylacetessigesters $C_{16}H_{15}O_{10}K$ tun zu haben. Die Verbrennungen dieses und der andern zwei Salze ergaben jedoch Werte, welche für eine um 1 Molekül Wasser ärmere Formel passen. Die Vermutung, daß die Bildung dieser drei Substanzen aus zwei Molekülen Oxalylacetessigester unter Wasseraustritt und gleichzeitiger Salzbildung erfolgt, liegt nun sehr nahe. Dies wäre im Sinne nachstehenden Formelbildes zu denken.



Eine genaue Struktur läßt sich nicht angeben, da der Wasseraustritt, infolge des Vorhandenseins dreier Ketogruppen im zweiten Ringe, in verschiedener Weise gedacht werden kann.

Bei der Zersetzung der Salze mit verdünnter Schwefelsäure entsteht die β-Form des Oxalylacetessigesters. Die Aufspaltung der Kohlenstoffdoppelbindung zwischen den beiden Ringen unter Wasseraddition erfolgt also offenbar sehr leicht.

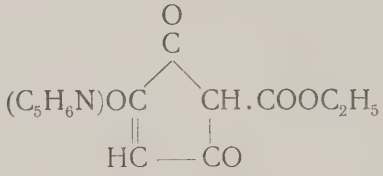
Läßt man auf die β-Form alkoholisches Kali im Überschuß einwirken, so scheidet sich eine rote amorphe Masse aus, die allmählich eine mehr braune Farbe annimmt. Es wäre möglich, daß hier ein Dikaliumsalz des Oxalylacetessigesters vorliegt.



Beim Einleiten von Ammoniakgas in die heiße Benzollösung der α-Form konnte ebenfalls ein rotes, leicht zersetzliches Produkt erhalten werden.

Während ein in erster Linie zu erwartendes einfaches Salz des α-Oxalylacetessigesters bei Anwendung von Alkali und Ammoniak nicht erhalten werden konnte, war dies beim Pyridin

möglich. Wird ein Mol. dieser Substanz zu einem Mol. der α-Form in einer Lösung von Essigester in der Kälte hinzugefügt, so entsteht ein in gelblich-weißen Nadeln kristallisierendes **Pyridinsalz des α-Oxalylacetessigesters.**

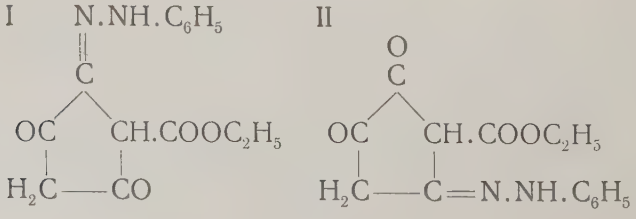


Das noch drei Mol. Kristallwasser enthaltende Salz schmilzt bei 55°. Das Pyridin ist offenbar nur sehr locker gebunden, denn das Salz gibt die gleichen Reaktionsprodukte wie der α-Oxalylacetessigester. Dieser kann daraus wieder gewonnen werden, indem man die Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure in absolutem Äther zersetzt.

Beim Kochen des gelblich-weißen Salzes in Alkohol scheidet sich die orangerote Pyridinverbindung aus. Es findet hierbei zunächst eine Umlagerung des α-Oxalylacetessigesters in die β-Form statt, diese gibt dann mit dem Pyridin das orangerote Salz.

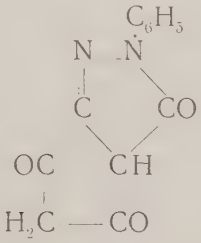
Bei der Einwirkung von einem Mol. Phenylhydrazin auf ein Molekül α-Oxalylacetessigester entsteht ein gelbes **Monophenylhydrazon** $C_{14}H_{14}O_4N_2$ (Schmp. 184—186°), welches die für die Phenylhydrazone charakteristische Bülowsche Reaktion zeigt.

Mit welcher der drei möglichen Ketogruppen ist nun das Phenylhydrazin in Reaktion getreten? Da sich das Monohydrazon in ein Pyrazolon überführen läßt, so können nur die zwei in β-Stellung zur Carbäthoxylgruppe befindlichen Ketogruppen in Frage kommen. Es wäre demnach zwischen folgenden zwei Konstitutionsformeln zu entscheiden:



Da durch Einwirkung von Orthophenylendiamin auf das Monohydrazon unter Verdrängung des Phenylhydrazinrestes ein Azinderivat entsteht, so scheint mir die Formel I am wahrscheinlichsten.

Für das **Pyrazolon** $C_{12}H_8O_3N_2$ ergibt sich dann bei Annahme der Formel I folgende Konstitution:



Es wird aus dem Monohydrazon durch Kochen mit Eisessig in mikroskopisch-kleinen gelben Nädelchen erhalten. In konzentrierter Schwefelsäure gelöst, gibt es mit Eisenchlorid oder Kaliumbichromat eine tiefblaue Farbe. Die Existenz eines Pyrazolons ist ferner eine Bestätigung dafür, daß in dem α-Oxalylacetessigester ein β-Ketocarbonsäureester vorliegt.

Durch Einwirkung von einem Mol. Phenylhydrazin auf das gelbe Monohydrazon entsteht nicht, wie erwartet werden könnte, sofort das Dihydrazon, sondern zunächst bildet sich ein **Phenylhydrazin-Additionsprodukt des Monophenylhydrazons** $C_{20}H_{22}O_4N_4$ (Schmp. 148°). Dasselbe kann auch direkt aus dem α-Oxalylacetessigester erhalten werden, indem man ein Mol. desselben auf zwei Mol. Phenylhydrazin einwirken läßt. Außer dem Ergebnis der Analyse, nach der kein Dihydrazon in Betracht kommen kann, spricht auch das sonstige Verhalten der Substanz dafür, daß der eine Phenylhydrazinrest locker und salzähnlich gebunden ist. Dieser wird durch Kaliumäthylat verdrängt, indem sich das Kaliumsalz des Monohydrazons bildet. Ferner stimmt mit dem Charakter eines Salzes die Wasserlöslichkeit der Substanz überein. An welcher Stelle des Ringes sich das Phenylhydrazin angelagert hat, ist schwer zu unterscheiden.

Erst beim Kochen des Anlagerungsproduktes in organischen Lösungsmitteln namentlich Alkohol tritt der locker ge-

bundene Phenylhydrazinrest in Reaktion mit einer zweiten Ketogruppe; dabei bildet sich das **α-Di-Phenylhydrazon des Oxalylacetessigesters** $C_{20}H_{20}O_3N_4$ (Schmp. 198—202°). Dieses entsteht auch durch Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin auf die wässerige Lösung der roten Kaliumverbindung. Diese Darstellungsmethode ist der, welche von dem Anlagerungsprodukt ausgeht, vorzuziehen.

Das α-Dihydrazon besitzt eine gelblich-weiße, fast weiße Farbe. Beim Kochen in hochsiedenden Lösungsmitteln wie Eisessig und Xylol verwandelt es sich in eine grünlich-gelbe isomere Substanz, das **β-Di-Phenylhydrazon des Oxalylacetessigesters,** mit dem Schmelzpunkt 198—202° (ein kleiner Unterschied in der Schmelztemperatur der beiden Formen wird wohl vorhanden sein, nur wird er infolge des unscharfen Schmelzens nicht hervortreten). Beim Erhitzen der α-Form auf etwa 180—190° konnte eine Umlagerung in die β-Form nicht beobachtet werden.

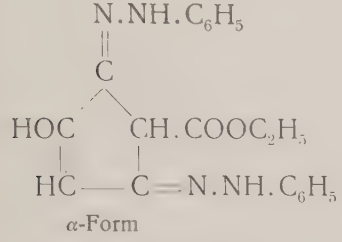
Außer dem Schmelzpunkte zeigen die beiden Dihydrazone auch in ihrem sonstigen Verhalten große Ähnlichkeit. So geben sie in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine gleich starke Rotfärbung und die Bülowsche Reaktion ist bei beiden fast gleich (Blaufärbung). In ihren Löslichkeitsverhältnissen zeigen sie ebenfalls große Übereinstimmung. Ein wesentlicher Unterschied der beiden Isomeren liegt also nur in ihrer Farbe.

Diesem Verhalten müssen auch die Konstitutionsformeln Rechnung tragen. Eine geometrische Isomerie, wie sie zum Teil bei andern isomeren Phenylhydrazonen[1]) angenommen wird, kann hier infolge des Farbunterschiedes der beiden Isomeren nicht vorliegen. Es kann sich demnach nur um eine Strukturverschiedenheit handeln.

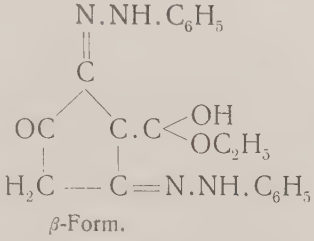
Ein Osazon kann wegen der gelblich-weißen Farbe des α-Dihydrazons nicht in Betracht kommen. Für die β-Form gilt das gleiche, da eine Verschiebung der Phenylhydrazinreste bei der Umlagerung wohl schwerlich anzunehmen ist. Es kann also nur eine von den zwei benachbarten Ketogruppen mit Phenylhydrazin in Reaktion getreten sein. Da ferner das

1) Eine Zusammenstellung isomerer Phenylhydrazone haben Lockemann und Liesche gegeben. Annalen **342,** 15 (1905).

Monohydrazon sich in das α-Dihydrazon überführen läßt, so muß sich bei beiden ein Phenylhydrazinrest an der gleichen Stelle befinden. Demnach ergeben sich für die beiden Dihydrazone folgende Konstitutionsformeln:



α-Form



β-Form.

Da sich aber die oben angegebene Konstitution des Monohydrazons nicht mit voller Sicherheit feststellen ließ, so können auch die für die Dihydrazone aufgestellten Formeln nur einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit beanspruchen.

Der Farbunterschied der beiden Isomerien kommt in den obigen Formelbildern insofern zum Ausdruck, als der α-Form die gleiche Konstitution wie dem α-Oxalylacetessigester zu Grunde liegt, der ebenfalls eine gelblich-weiße Farbe besitzt. Die grünlich-gelbe Farbe der β-Form würde analog wie bei dem gelben Monohydrazon durch die Nachbarstellung der Phenylhydrazongruppe zu einer Ketogruppe bedingt sein. Auf Grund der intensiven Eisenchloridreaktion wurde bei der β-Form eine „Enolisierung der Carbäthoxylgruppe“ angenommen.

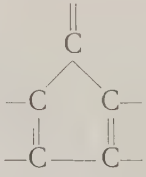
Außer der oben erwähnten Umwandlung der α- in die β-Form ist auch der umgekehrte Vorgang möglich. So bildet die β-Form das gleiche Kaliumsalz wie die α-Form, welches bei der Zersetzung die α-Form liefert. Ferner läßt sich die β-Form beim Kochen in Methylalkohol zum Teil in die α-Form überführen.

Diese Isomerie der zwei Dihydrazone stellt sich somit als ein Desmotropiefall dar, der allerdings infolge der ziemlich indifferenten Natur der beiden Formen nicht so ausgeprägt ist wie bei andern desmotropen Substanzen, z. B. beim Formylphenylessigester.

Ein Tri-Phenylhydrazon, welches den drei Ketogruppen des Oxalylacetessigesters entsprechend möglich wäre, konnte

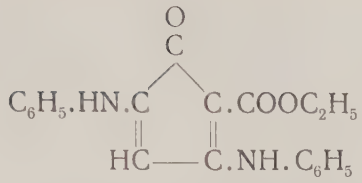
bei Einwirkung von drei Molekülen Phenylhydrazin auf die α-Form des Esters nicht erhalten werden. Es wurde hier nur das Phenylhydrazin-Anlagerungsprodukt des Monohydrazons erhalten.

Es wäre zu erwarten gewesen, daß bei der **Einwirkung von Phenylhydrazin auf die β-Form** zum Teil die gleichen Verbindungen entstehen würden wie bei der α-Form. Jedoch konnte weder ein gelbes Monohydrazon noch eines der beiden Dihydrazone beobachtet werden. Dagegen wurde eine dunkelrote Substanz $C_{14}H_{14}O_4N_2$ von der prozentischen Zusammensetzung des gelben Monohydrazons erhalten. Dem ganzen Verhalten der Substanz nach dürfte es aber fraglich sein, ob hier ein Phenylhydrazon vorliegt. So zeigt sie die den Phenylhydrazonen der α-Form zukommende Bülowsche Reaktion nicht. Eine Formel ist hier schwer anzugeben. Ihre Farbe spricht für die chromophore Gruppierung:



Auch ist nicht zu entscheiden, wo das Phenylhydrazin eingegriffen hat, denn von der Substanz ließen sich wegen ihrer indifferenten Natur keine Derivate erhalten. Nahe liegt auch die Vermutung, daß der Phenylhydrazonrest durch Umlagerung die Azostruktur angenommen hat.

Während das Phenylhydrazin mit dem α-Oxalylacetessigester leicht reagierte, konnten durch Einwirkung von Anilin auf die α- und β-Form des Esters keine entsprechenden Derivate erhalten werden. Dagegen entstand bei der Einwirkung von essigsaurem Anilin auf die wässerige Lösung der roten Kaliumverbindung eine in dunkelroten Blättchen kristallisierende **Dianilinverbindung des Oxalylacetessigesters** $C_{20}H_{18}O_3N_2$ (Schmp. 190—193°). Auf Grund der roten Farbe, welche für eine chromophore Gruppe im Sinne der roten Kaliumverbindung spricht, läßt sich für die Substanz folgende Konstitution angeben:



Mit der Einwirkung des Anilins ist also gleichzeitig eine Abspaltung der Äthylgruppe des Oxalyläthoxyrotonsäureesters verbunden, wie dies auch bei der Einwirkung von Phenylhydrazin der Fall ist.

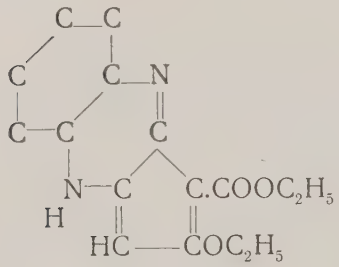
Ein der Anilinverbindung entsprechendes Monomethylanilinderivat konnte nicht erhalten werden, obwohl es bei Annahme obiger Formel als möglich erscheint.

Bei den bisher betrachteten Reaktionen des Kaliumsalzes des Oxalyläthoxycrotonsäureesters fand stets eine Verseifung der Äthoxylgruppe statt, sodaß nur Derivate des Oxalylacetessigesters erhalten werden konnten. Es war daher interessant, als bei der Einwirkung von Orthophenylendiamin auf die rote Kaliumverbindung in essigsaurer Lösung die Äthoxylgruppe unversehrt blieb. Bei dieser Reaktion bildet sich nämlich ein in schönen Nadeln kristallisierendes rotes **Phenazin des Oxalyläthoxycrotonsäureesters** $C_{16}H_{16}O_3N_2$ (Schmp. 183—185°). Das Vorhandensein einer Äthoxylgruppe in dem roten Azin geht außer aus der Zusammensetzung noch daraus hervor, daß beim Kochen desselben in Essigsäure eine gelbe Verbindung entsteht, welche mit dem aus dem α-Oxalylacetessigester erhaltenen Azinderivat identisch ist. Durch das Kochen ist also eine Verseifung der Äthoxylgruppe eingetreten.

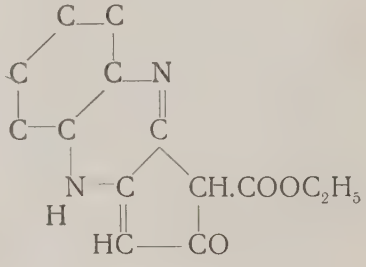
Dieses **Phenazin des α-Oxalylacetessigesters** $C_{14}H_{12}O_3N_2$ kristallisiert in schönen hellgelben Blättchen und zeigt eine den Azinen charakteristische Fluorescenz (blaugrün).

Was den Farbunterschied der beiden Azine anbetrifft, so haben wir hier die gleiche Erscheinung wie bei dem Kaliumsalz des Oxalyläthoxycrotonsäureesters und dem α-Oxalylacetessigester. Die Abspaltung der Äthylgruppe ruft in beiden Fällen eine Änderung der Farbe hervor. Bei der roten Kaliumverbindung war dies darauf zurückzuführen, daß der stark chromophore Cyclopentadienring durch Abspaltung der Äthylgruppe in einen Ring mit nur einer Doppelbindung überging. Demnach kann

bei den beiden Azinen auch nur eine derartige Verschiedenheit des Ringes vorliegen, wie sie durch die nachstehenden Konstitutionsformeln zum Ausdruck kommt.



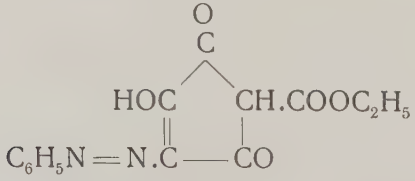
rotes Azin



gelbes Azin

Wir hätten es hier mit zwei Hydrophenazinen zu tun. Das Orthophenylendiamin müßte also mit der Gruppe .CO.C(OH): und nicht mit zwei Ketogruppen in Reaktion getreten sein. Vielleicht ist dies der Grund dafür, daß die β-Form, welche zwei benachbarte Ketogruppen enthält, kein Azinderivat liefert.

Da in dem α-Oxalylacetessigester die gleiche Gruppe $-C(OH)=CH-$ wie in den Phenolen vorkommt, war der Versuch einer Kuppelung mit Diazobenzolchlorid naheliegend. Es konnte auch sowohl aus der roten Kaliumverbindung wie aus dem α-Oxalylacetessigester der **Benzolazo-Oxalylacetessigester** $C_{14}H_{12}O_5N_2$ erhalten werden.



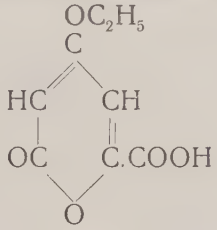
Er stellt schöne rote Blättchen dar und liefert ein ebenso gefärbtes Alkalisalz. Ob das Zustandekommen der Farbe durch die Azogruppe allein, oder auch noch durch den Cyclopentadienring bedingt ist, läßt sich schwer entscheiden.

Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf den β-Oxalylacetessigester konnte kein Reaktionsprodukt erhalten werden.

Die im vorhergehenden beschriebenen Reaktionsprodukte des α-Oxalylacetessigesters, sowie dessen sonstiges Verhalten sprechen deutlich für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in dem Ringe. Es war daher merkwürdig, als die sonst übliche Methode des Nachweises von Hydroxylgruppen, nämlich mit Benzoylchlorid und Phenylisocyanat, hier versagte; denn bei deren Einwirkung auf den Ester konnte eine Reaktion nicht beobachtet werden.

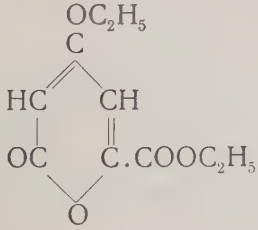
Derivate des α-Pyronringes.

Wie bereits erwähnt wurde, tritt beim Kochen des Kaliumsalzes des Oxalyläthoxycrotonsäureesters in verdünntem Alkohol Ringaufspaltung ein, sowie neuer Ringschluß zu einem α-Pyronderivat. Es entsteht dabei zunächst das Kaliumsalz der **4-Äthoxyl-1,2-Pyron-6-Carbonsäure**:



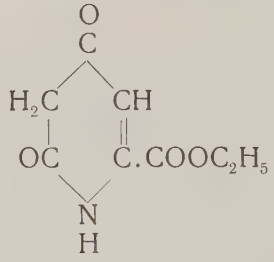
Daraus wird beim Ansäuern die in weißen Nadeln kristallisierende Säure erhalten, mit einem sehr unscharfen Schmelzpunkt von 120—160°. Eine auf Grund dieses Schmelzintervalles zu erwartende Veränderung der Substanz oder Abspaltung eines Produktes beim Erhitzen konnte nicht beobachtet werden.

Die Veresterung der Säure durch Einleiten trockenen Salzsäuregases in absoluten Alkohol vollzieht sich leicht; es wird dabei der **4-Athoxyl-1,2-Pyron-6-Carbonsäureester** in langen, glänzend-weißen Nadeln erhalten (Schmp. 84—86°).



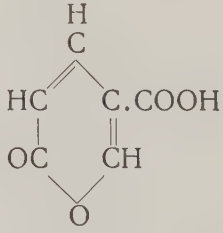
Ein besonders charakteristisches Merkmal der α-Pyrone ist ihre leichte Überführbarkeit in Pyridinderivate durch Einwirkung von Ammoniak, wobei der Ringsauerstoff durch die Imidogruppe unter Wasseraustritt ersetzt wird.

In unserem Falle geht die Einwirkung von Ammoniak auf den Ester in der Wärme leicht vor sich. Dabei findet jedoch gleichzeitig eine Abspaltung der Äthylgruppe statt, indem der **2-4-Oxy-6-Pyridincarbonsäureester** entsteht (Schmp. 198—200°).



Für die Substanz scheint mir die Ketoform in Betracht zu kommen, da bei der Einwirkung von Ammoniak ein Ammonsalz nicht gebildet wurde, wie solches bei der Enolform hätte der Fall sein müssen.

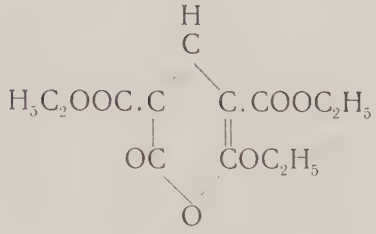
In der Literatur finden sich außer der schon erwähnten von Lapworth aus dem Oxalcrotonsäureester dargestellten 1,2-Pyron-6-Carbonsäure noch andere Beispiele, bei denen es sich ebenfalls um einen α-Pyronring handelt, z. B. die Cumalinsäure von v. Pechmann[1]), das zuerst beschriebene Derivat eines derartigen Ringes:



1,2-Pyron-5-Carbonsäure (Cumalinsäure).

Ferner der von Guthzeit und Dressel[2]) dargestellte 6-Äthoxyl-1,2-Pyron-3,5-Dicarbonsäureester:

1) v. Pechmann, Annalen **264,** 261.
2) Guthzeit und Dressel, Ber. d. d. chem. Ges. **22,** 1413.



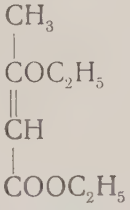
Die erfolgreichen Arbeiten von v. Pechmann u. a. lassen weitere Untersuchungen über die in vorliegender Arbeit nur kurz behandelten α-Pyronderivate wünschenswert und aussichtsreich erscheinen.

Versuche über die Kondensation von Tetrolsäureester mit Oxalester.

Feist[1]) hat Oxalester mit Tetrolsäureester zu kondensieren versucht, jedoch Natriumamid als Kondensationsmittel verwendet. Da er bei dieser Reaktion „lebhaft gefärbte Salze" erhielt, so schien mir zwischen dieser und der mit Äthoxycrotonsäureester ausgeführten Kondensation eine gewisse Beziehung zu bestehen.

Wie aus den nachstehenden Formeln:

Tetrolsäureester



Äthoxycrotonsäureester

hervorgeht, kann man sich den Äthoxycrotonsäureester aus dem Tetrolsäureester durch Alkoholanlagerung an die dreifache Bindung entstanden denken. Feist konnte zudem bei seinen Versuchen nach der Reaktion etwas Äthoxycrotonsäureester im ätherischen Filtrat nachweisen. Dies legte die Frage nahe,

1) Annalen **345**, 109.

ob das von Feist erhaltene Produkt nicht etwa mit dem Kaliumsalz des Oxalyläthoxycrotonsäureesters identisch sein könnte.

Ein von mir nach den Angaben von Feist ausgeführter Versuch ergab jedoch keine Identität. Die dabei erhaltene rotbraune Masse gestattete keine weitere Aufklärung. Als ich an Stelle des Natriumamids Kaliumäthylat anwandte, ließen sich in dem Kondensationsprodukt geringe Mengen des Oxalyläthoxycrotonsäureesters als Anilinverbindung nachweisen. Bei diesen Versuchen geht der Tetrolsäureester also nur zum ganz geringen Teil unter Alkoholanlagerung in den Äthoxycrotonsäureester über, der Reaktionsverlauf ist daher im wesentlichen bei beiden verschieden.

Wurde der Versuch jedoch unter etwas abgeänderten Bedingungen ausgeführt, so konnte als ausschließliches Reaktionsprodukt das Kaliumsalz des Oxalyläthoxycrotonsäureesters erhalten werden und zwar in der Weise, daß Tetrolsäureester längere Zeit mit einer ätherischen Kaliumäthylatlösung stehen gelassen (wobei augenscheinlich eine Alkoholanlagerung erfolgt) und dann erst der Oxalester zugegeben wurde.

Die Identifizierung des Oxalyläthoxycrotonsäureesters geschah mit Hilfe der Anilinverbindung, welche die charakteristische Kristallform und den Schmelzpunkt 190—193° zeigte.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Athoxycrotonsäureesters.

Der Äthoxycrotonsäureester wurde nach dem Verfahren von Claisen[1]), das mit Vorteil etwas abgeändert werden kann, hergestellt. Es werden molekulare Mengen Acetessigester, Orthoameisensäureester[2]) und Acetylchlorid zusammengebracht, nach etwa 10—15 Minuten tritt heftige Reaktion unter Aufkochen ein. Als Vorlauf gehen mit Salzsäuredämpfen Ameisensäureester und Essigester über, die auf dem Wasserbade vollends abdestilliert werden. Anfänglich wurde nach der Angabe von Claisen weiter verfahren, indem der Rückstand wiederholter Fraktion unterworfen wurde. Dieses Verfahren führte einigemale zu ganz guten Ausbeuten (90 g Acetessigester ergaben 55 g Äthoxycrotonsäureester), als ich aber später nach der gleichen Weise verfuhr, erhielt ich trotz genauer Einhaltung der Vorschrift verschiedene Male fast gar keine Ausbeute. Es trat wohl anfänglich heftige Reaktion ein, aber beim nachherigen Fraktionieren ging der größte Teil als Essigester und Acetessigester über, und es hinterblieb ein Rückstand, der erst über 210° unter starker Zersetzung destillierte. Die zufälligen Ursachen dieser nachträglichen Zersetzung konnten nicht festgestellt werden.

Folgende schon von Brass[3]) angewandte Methode ergab nun fast immer eine gute Ausbeute an Ester. Der auf dem Wasserbad von den flüchtigen Substanzen befreite Rückstand

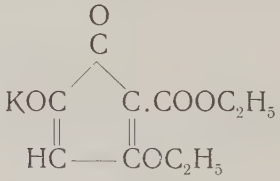
1) Ber. d. d. chem. Ges., **26,** 2731, vgl. auch Ber. d. d. chem. Ges. **28,** Ref. 662.

2) Die für die Darstellung des Ausgangsmateriales nötigen Mengen, an Orthoameisensäureester stellte mir Herr Prof. Wislicenus in freundlicher Weise aus der Siegle-Stiftung zur Verfügung.

3) Brass, Diss. Tübingen 1904.

wird in der Kälte in Äther aufgenommen und zwecks Entfernung des Acetessigesters mit verdünnter Natronlauge solange versetzt, bis eine Probe keine Eisenchloridreaktion mehr zeigt. Die Ätherlösung wird dann noch mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser geschüttelt und mit Kaliumkarbonat getrocknet. Hierauf wird der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert, wobei noch geringe Mengen Essigester übergehen. Das zum größten Teil zwischen 190 und 200° übergehende Destillat stellt fast reinen Äthoxycrotonsäureester dar. Die Versuche werden zweckmäßig mit nicht zu großen Mengen ausgeführt. Aus 45 g Acetessigester konnten durchschnittlich etwa 25 g Ester gewonnen werden. Der Äthoxycrotonsäureester erstarrt bei Zimmertemperatur zu schönen tafelförmigen Kristallen (Schmp. 30°, Sp. 195°).

Kaliumsalz des Oxalyläthoxycrotonsäureesters.



15,6 g (2 Mol.) von der Kruste befreites Kalium[1]) werden in 100 ccm absoluten getrockneten Äther gebracht, mit 55 g (6 Mol.) über Natrium destilliertem Alkohol versetzt und am Rückflußkühler bis zur Lösung gekocht. Zu der abgekühlten Lösung werden dann 30 g (1 Mol.) frisch destillierter Oxalester hinzugegeben (wobei Gelbfärbung eintritt) und eine halbe Stunde in der Kälte stehen gelassen. Hierauf fügt man eine Lösung von 32 g (1 Mol.) Äthoxycrotonsäureester in 100 ccm absolutem Äther hinzu. Im Verlaufe einiger Minuten nimmt die Flüssigkeit eine intensive dunkelrote Farbe an und erstarrt allmählich zu einer gallertigen Masse. Man läßt noch etwa 3 Tage stehen; es hat sich dann ein dunkel- bis violettroter, körniger Niederschlag, der sich gut abfiltrieren läßt, abgeschieden. Die Ausbeute an der trockenen Substanz beträgt

1) Vgl. Kurtz, Diss. Tübingen 1912, S. 39, Anm.

etwa 45 g, gleich 92% der Theorie. Bei Anwendung von 1 Mol. Kalium war die Ausbeute geringer (ca. 60—70%).

Die Substanz ist in Wasser mit tief violettroter Farbe ziemlich löslich, in Alkohol auch in der Wärme nur wenig. 1 g des Rohproduktes kann aus etwa 1 l. absolutem Alkohol umkristallisiert werden, man erhält dann einheitliche, mikroskopisch-kleine, rote Nädelchen, welche zu strahlenförmigen Büscheln zusammentreten. Die Farbe des Kristallpulvers ist ein stumpfes Dunkelrot, welches etwa der Nr. 192 der Baumannschen Farbentonkarte entspricht[1]). Beim Erhitzen schmilzt die Substanz annähernd bei 240° unter Zersetzung.

Analyse:

I 0,2575 g gaben 0,0884 g K_2SO_4.
II 0,6714 g gaben 0,2316 g K_2SO_4.
III 0,1681 g gaben 0,2948 g CO_2. und 0,0700 g H_2O.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{10}H_{11}KO_5$	I	II	III
C	48,0	—	—	47,8
H	4,4	—	—	4,6
K	15,6	15,4	15,5	—

Die wässerige Lösung der roten Kaliumverbindung gibt mit Metallsalzlösungen Niederschläge, die bei ungefärbten Metallionen ebenfalls von roter Farbe sind.

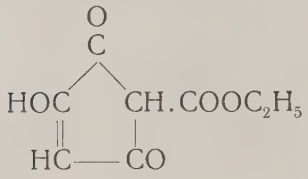
$CaCl_2$, $BaCl_2$, $AgNO_3$ } geben eine rote Fällung
$CuSO_4$ gibt eine rotbraune Fällung.

Bei längerem Stehen oder schneller beim Kochen der wässerigen Lösung tritt Entfärbung derselben ein, ebenso beim Kochen des Salzes in verdünntem Alkohol. Die Ursache dieser Erscheinung liegt, wie bereits erwähnt, in dem Übergang des roten Kaliumsalzes in ein farbloses Pyronderivat.

Als das Salz mit verdünnter Alkalilauge gekocht wurde, konnte Oxalsäure als Spaltprodukt nachgewiesen werden.

1) Paul Baumann, Aue i. Sa.

α-Oxalylacetessigester.



Eine konzentrierte wässerige, kalt bereitete Lösung der roten Kaliumverbindung, oder auch diese selbst wurde mit etwa der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert, dabei färbte sich die ätherische Schicht nur schwach gelb, während die wässerige Schicht intensiv gelbrot blieb. Bei wiederholtem Ausäthern der wässerigen Lösung und Verdunsten des Äthers, konnten nur geringe Mengen einer gelblich gefärbten Substanz vom Schmelzpunkt etwa 145° erhalten werden. Bisweilen blieb beim Verdunsten des Äthers auch nur eine rote schmierige Masse zurück.

Als einfachster Weg, um eine bessere Ausbeute an dem obigen Körper zu erzielen, wurde nach verschiedenen Versuchen folgende Methode gefunden.

40 g der möglichst fein zerriebenen roten Kaliumverbindung werden in 200 ccm absolutem Äther suspendiert, dazu in Äther gelöste konzentrierte Schwefelsäure unter Kühlung allmählich hinzugegeben und bis zur vollständigen Verfärbung der suspendierten Teilchen geschüttelt. Es sind dabei etwas mehr als 2 Äquivalente = 1 Mol. (18 g) konzentrierte Schwefelsäure nötig. Der gelbe Zersetzungsrückstand, der aus einem Gemisch des Esters mit Kaliumbisulfat besteht, wird dann mit etwa 200 ccm Aceton durch Kochen am Rückflußkühler zweimal extrahiert. Beim Abkühlen der Acetonlösung scheidet sich der α-Oxalylacetessigester in reichlichen Mengen aus. Durch Verdunsten der Ätherlösung und Umkristallisieren des braunen Rückstandes aus Aceton, lassen sich noch geringe Mengen an Substanz erhalten. Im ganzen betrug die Ausbeute an dem schon ziemlich reinen Ester etwa 15—16 g, also nur etwa 50—60% der Theorie. Durch nochmaliges Umkristallisieren erhält man die Substanz in schönen gelblich-weißen Nadeln, welche bei 145—150° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: 0,1630 g gaben 0,3113 g CO_2 und 0,6240 g H_2O.

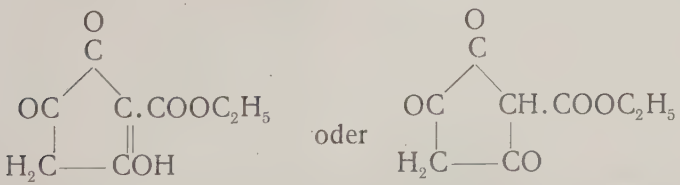
	Berechnet für $C_8H_8O_5$	Gefunden
C	52,2	52,1
H	4,4	4,3

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Naphtalin:

		I	II
Abgewog. Menge d. Subst. in 20 g Naphtalin		0,2924 g	0,8473 g
Gefrierpunktserniedrigung		0,502°	1,498°
Molekulargewicht	Gefunden	201	195
	Berechnet für $C_8H_8O_5$	184	

Die Substanz ist in Äther und Petroläther nur wenig, in Alkohol Aceton und Eisessig in der Wärme ziemlich löslich. Auffallend ist ihre verhältnismäßig starke Löslichkeit in Wasser, in dem sie sich schon in der Kälte beträchtlich löst. Eisenchlorid bewirkt in der alkoholischen Lösung eine gelbrote Färbung, die noch etwas intensiver ist als Kaliumbichromatlösung. Der α-Oxalylacetessigester zeigt deutlich saure Eigenschaften, so wird blaues Lakmuspapier von seiner wässerigen Lösung gerötet. In Sodalösung ist er schon in der Kälte unter Kohlensäureentwicklung mit gelbroter Farbe löslich. Mit der gleichen Farbe löst er sich auch in verdünnter kalter Alkalilauge, beim Erwärmen nimmt diese jedoch eine rote Farbe an. Als 1,2-Diketon zeigt die Substanz die Laubenheimersche Reaktion. Ein wenig Substanz wurde in Eisessig gelöst, ein Tropfen Thiophen und 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt, es trat Grünfärbung und nach einiger Zeit Tiefblaufärbung ein.

β-Oxalylacetessigester.



Wie schon erwähnt, wurden bei der Zersetzung der wässerigen Lösung der roten Kaliumverbindung mit etwa der be-

rechneten Menge verdünnter Schwefelsäure und beim nachherigen Ausäthern nur ganz geringe Mengen der α-Form erhalten, der größte Teil der zersetzten Substanz blieb in der gelbroten wässerigen Lösung. Wurde jedoch die konzentrierte wässerige Lösung der roten Kaliumverbindung in großem Überschuß mit 25%iger Schwefelsäure versetzt, so schied sich nach einigem Stehen die β-Form des Oxalylacetessigesters aus. Um diese in größerer Menge darzustellen, verfährt man vorteilhaft etwas anders.

40 g der roten Kaliumverbindung werden zunächst in 200 ccm Wasser mit 50 ccm 25%iger Schwefelsäure in der Kälte zersetzt, dann feste Soda bis zur deutlichen alkalischen Reaktion und hierauf verdünnte Schwefelsäure im Überschuß hinzugefügt. Nach kurzer Zeit scheidet sich eine gelb bis orange gefärbte Substanz aus. Ausbeute etwa 15 g.

Die β-Form läßt sich auch aus der α-Form erhalten, indem diese in Soda gelöst und die Lösung mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure versetzt wird. Ferner wird sie beim Kochen der α-Form in Wasser und Zusatz genügender Schwefelsäure erhalten.

Das abgenutschte und gut getrocknete gelbe Rohprodukt wird in heißem Essigester gelöst und die Lösung rasch filtriert. Beim Abkühlen des Filtrats in einer Kältemischung scheidet sich die Substanz in mikroskopisch-kleinen Nädelchen aus. Die Ausbeute an der β-Form wird wesentlich beeinträchtigt durch zu langes Kochen des Essigesters, auch fällt die Substanz hierbei leicht etwas braun gefärbt aus. Die reine β-Form schmilzt bei 104—105° unter Zersetzung. Da die Substanz ziemlich hygroskopisch ist, wurde sie bei der Analyse im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und im geschlossenen Wägeröhrchen abgewogen.

Analyse:

I 0,1681 g gaben 0,3205 g CO_2 und 0,0641 g H_2O.
II 0,1797 g gaben 0,3408 g CO_2 und 0,0686 g H_2O.

	Berechnet für $C_8H_8O_5$	Gefunden I	II
C	52,2	52,0	51,7
H	4,4	4,3	4,3

Die β-Form zeigt im allgemeinen eine geringere Löslichkeit als die α-Form. In heißem Wasser ist sie leicht löslich und wird daraus durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. Eisenchlorid ruft in der alkoholischen Lösung eine rotbraune Färbung hervor. Die Substanz zeigt im Gegensatz zur α-Form keine oder nur ganz schwach saure Eigenschaften. Blaues Lakmuspapier wird von ihrer wässerigen Lösung kaum gerötet und von Soda wird sie erst in der Wärme mit roter Farbe aufgenommen. In verdünnter Alkalilauge löst sie sich in der Kälte ebenfalls mit tiefroter Farbe. Die Laubenheimersche Reaktion konnte auch bei der β-Form beobachtet werden. Es wurde etwas von der Substanz in Eisessig gelöst, ein Tropfen Thiophen und etwa 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt, dabei entstand zuerst eine Rotfärbung, welche bei längerem Stehen in blau überging.

Die oben beim Umkristallisieren der β-Form aus Essigester bei etwas zu langem Kochen beobachtete geringe Ausbeute ist auf eine Veränderung der Substanz zurückzuführen. Beim Eindampfen der Mutterlauge kommen glänzende, etwas braungefärbte Blättchen heraus, die auch beim Kochen der β-Form in Eisessig erhalten werden. Beim Erhitzen der Substanz zersetzt sie sich bei etwa 220° ohne vorher zu schmelzen. Sie ist fast unlöslich in Alkohol, etwas mehr löslich in warmem Eisessig, Nitrobenzol und Benzoesäureester, aus welchen sie sich umkristallisieren läßt. Man erhält sie jedoch daraus etwas braun gefärbt. In verdünnten Alkalien ist sie mit rotbrauner Farbe löslich. Für die Analyse wurde die durch kurzes Kochen der reinen β-Form in Eisessig erhaltene Substanz benutzt.

Analyse:

0,1501 g gaben 0,3194 g CO_2 und 0,0407 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_6O_5$	Gefunden
C	58,2	58,0
H	3,0	3,0

Einwirkung von alkoholischem Kali auf die α- u. β-Form des Oxalylacetessigesters.

Gelbes Kaliumsalz.

1 g reine α-Form wird in 100 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst und zu der Lösung die für $^1/_2$ Mol. genau berechnete Menge titrimetrisch eingestellte alkoholische Kalilauge tropfenweise und unter Umschütteln hinzugegeben. Durch kurzes Erwärmen gehen die ausgeschiedenen Flocken in Lösung und beim Erkalten scheiden sich gelbe Nädelchen aus, die büschelförmig angeordnet sind. Durch Eindampfen der alkoholischen Lösung lassen sich noch weitere Mengen an Substanz gewinnen.

Aus der β-Form läßt sich in analoger Weise das gelbe Kaliumsalz erhalten. Die Versuche, sowohl bei der α- als auch β-Form führt man vorteilhaft nur mit geringen Mengen aus.

Bei der Zersetzung des gelben Kaliumsalzes mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure oder mit konzentrierter Schwefelsäure in absolutem Äther entsteht die β-Form des Oxalylacetessigesters (Schmp. 104—105°).

Analyse:

I 0,1907 g gaben 0,3432 g CO_2 und 0,0618 g H_2O.
II 0,3325 g gaben 0,0728 g K_2SO_4.
III 0,2091 g gaben 0,0484 g K_2SO_4.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{16}H_{13}KO_9$	I	II	III
C	49,4	49,1	—	—
H	3,3	3,6	—	—
K	10,1	—	9,8	10,4

Als die alkoholische Lösung der β-Form mit überschüssigem alkoholischem Kali versetzt wurde, entstand ein roter amorpher, nicht beständiger Niederschlag, aus demselben ließ sich durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure die β-Form zurückerhalten.

Einwirkung von Ammoniak auf die α- und β-Form des Oxalylacetessigesters.

Die alkoholische Lösung der α-Form wurde mit alkoholischem Ammoniak versetzt, es schied sich eine gelbbraune, leicht zersetzliche Masse aus.

Beim Einleiten von Ammoniak in die heiße Benzollösung der α-Form fiel ein roter amorpher Niederschlag aus, der sich nach dem Absaugen in kurzer Zeit zersetzte.

Gelbes Ammoniumsalz.

Zu der alkoholischen Lösung der β-Form wird alkoholisches Ammoniak tropfenweise solange hinzugegeben, bis die gelbe Farbe der Lösung in rot übergeht. Es scheidet sich dabei eine gelbe kristallinische Substanz aus. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man sie in schönen goldgelben, verfilzten Nädelchen. Sie ist in Wasser leicht, in heißem Alkohol mäßig löslich.

Analyse:

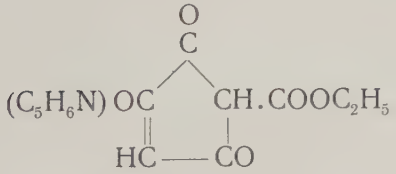
I 0,1649 g gaben 0,3135 g CO_2 und 0,0744 g H_2O.
II 0,1842 g gaben 6,6 ccm N bei 18° und 728 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{17}O_9N$	Gefunden I	II
C	52,3	51,9	—
H	4,7	5,0	—
N	3,8	—	4,0

Beim Einleiten von Ammoniak in die heiße Benzollösung der β-Form wurde nur eine gelbe schmierige Masse erhalten.

Einwirkung von Pyridin auf die α- und β-Form des Oxalylacetessigesters.

Celblich-weißes Pyridinsalz des α-Oxalylacetessigesters.



Eine nicht zu konzentrierte Lösung der α-Form in Essigester[1]) wird in der Kälte mit etwas mehr als der für 1 Mol. berechneten Menge Pyridin versetzt. Das Pyridinsalz kristallisiert dann in gelblich-weißen Nadeln aus. Auf Ton getrocknet, zeigt die Substanz einen Schmelzpunkt von 55°, bei längerem Aufbewahren im Exsiccator geht der Schmelzpunkt auf 98° hinauf, ohne sich dann noch weiter zu ändern. Gleichzeitig hat die Substanz auch beträchtlich an Gewicht abgenommen. Dies Verhalten spricht für das Vorliegen einer kristallwasserhaltigen Substanz. Die Analyse stimmte dann auch für ein einfaches Pyridinsalz mit 3 Mol. H_2O.

Analyse der kristallwasserhaltigen Substanz (Schmp. 55°).

I 0,3042 g nahmen beim Trocknen im Exsiccator um 0,0519 g ab.
II 0,1476 g gaben 0,2705 g CO_2 und 0,0771 g H_2O.
III 0,1897 g gaben 8,0 ccm N bei 16° und 736 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}O_5N + 3H_2O$	Gefunden I	II	III
H_2O	17,0	17,1	—	—
C	49,2	—	50,0	—
H	6,0	—	5,8	—
N	4,4	—	—	4,8

Analyse der wasserfreien Substanz (Schmp. 98°).

I 0,1842 g gaben 0,3996 g CO_2 und 0,0857 g H_2O.
II 0,1616 g gaben 8,0 ccm N bei 17° und 731 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}O_5N$	Gefunden I	II
C	59,3	59,2	—
H	4,9	5,2	—
N	5,3	—	5,6

Das Salz ist in Wasser und Alkohol schon in der Kälte leicht, in heißem Benzol weniger und in Äther kaum löslich. Bei der Zersetzung des Salzes mit konzentrierter Schwefelsäure in absolutem Äther erhält man die α-Form des Oxalylacetessigesters zurück. Wird die konzentrierte wässerige Lösung des Pyridinsalzes mit viel überschüssiger Schwefelsäure versetzt, so findet keine Abscheidung statt. Auch aus dem sonstigen

1) Der Essigester muß geringe Mengen Wasser enthalten.

Verhalten der Substanz geht klar hervor, daß wir es hier mit einem Salz des α-Oxalylacetessigesters zu tun haben, in dem das Pyridin nur sehr locker gebunden ist. So erhält man mit Orthophenylendiamin das gelbe Phenazin und durch Einwirkung von Phenylhydrazin lassen sich die gleichen Phenylhydrazone wie bei dem α-Oxalylacetessigester gewinnen. Beim Erhitzen des Salzes ist ein Geruch nach Pyridin wahrnehmbar. Es muß im zugeschmolzenen Glasrohr aufbewahrt werden, da es sich sonst nach einiger Zeit vollständig zersetzt.

Orangerote Pyridinverbindung.

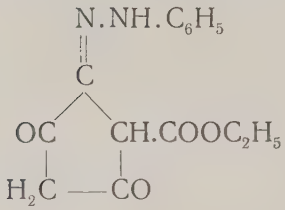
Wird das soeben beschriebene gelblich-weiße Pyridinsalz längere Zeit in Alkohol gekocht, so scheidet sich beim Erkalten daraus das orangerote Pyridinsalz ab. Diese Substanz erhält man daher auch direkt aus dem α-Oxalylacetessigester, indem man diesen mit Pyridin in alkoholischer Lösung kocht.

Besser geht man hier jedoch von dem β-Oxalylacetessigester aus. Dieser wird mit etwas mehr als der für $^1/_2$ Mol. berechneten Menge Pyridin in Aceton kurz aufgekocht, es scheidet sich dann die Substanz in kleinen, orangeroten Kristallen ab. Die Ausbeute ist ziemlich gut. Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man das Salz in schönen, prismatischen Nadeln, zum Teil auch in keilförmigen Kristallen, die in ihrer Flächenansicht die Gestalt von gleichschenkeligen Dreiecken zeigen. Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz ohne vorher zu schmelzen. In Wasser ist sie in der Wärme ziemlich, in Alkohol nur mäßig löslich, zeigt also eine viel geringere Löslichkeit als das gelblich-weiße Pyridinsalz. Bei der Zersetzung des Salzes mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure oder auch in absolutem Äther mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man den β-Oxalylacetessigester zurück.

Analyse: I 0,1941 g gaben 0,4145 g CO_2 u. 0,0791 g H_2O.
II 0,1757 g gaben 5,3 ccm N bei 18° u. 730 mm Druck.
III 0,1745 g gaben 5,6 ccm N bei 18° u. 732 mm Druck.

	Berechnet für $C_{21}H_{19}O_9N$	Gefunden I	II	III
C	58,7	58,3	—	—
H	4,4	4,6	—	—
N	3,3	—	3,4	3,6

Monophenylhydrazon.



2 g (1 Mol.) des Esters werden in heißem Benzol gelöst und zu der etwas abgekühlten Lösung 1,2 g 1 Mol.) Phenylhydrazin in Benzol langsam hinzugegeben, es fällt ein gelbes, fein kristallines Produkt in guter Ausbeute aus. Nach dem Absaugen auf der Nutsche wird dieses in heißem Methylalkohol gelöst, beim Abkühlen in einer Kältemischung scheidet sich aus dieser Lösung die Substanz in mikroskopisch-kleinen Täfelchen von schön gelber Farbe aus. Die Verbindung schmilzt unter vorheriger Braunfärbung und Zersetzung bei 184—186°. Sie ist schwer löslich in Wasser, Äther und Petroläther, in Alkohol und Benzol in der Wärme mäßig löslich, leicht in warmem Eisessig und Xylol. Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung der Substanz keine ausgesprochene Färbung (sie wird etwas schmutzig oliv, welche Farbe beim Verdünnen verschwindet). Konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper mit gelbroter Farbe, welche nach Hinzufügen von einem Tropfen Eisenchlorid oder einer Spur Kaliumbichromat in ein tiefes Grün übergeht.

Analyse:

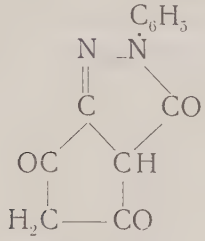
I 0,1607 g gaben 0,3591 g CO_2 und 0,0766 g H_2O.
II 0,1535 g gaben 14,6 ccm N bei 16° und 727 mm Druck.
III 0,1713 g gaben 16,0 ccm N bei 16° und 730 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_4N_2$	Gefunden I	II	III
C	61,3	61,9	—	—
H	5,2	5,3	—	—
N	10,2	—	10,6	10,4

Bei der Einwirkung von Orthophenylendiamin auf das gelbe Monophenylhydrazon entsteht das gelbe Phenazin des

Oxalylacetessigesters. Es werden molekulare Mengen beider Substanzen in Alkohol gelöst, die Lösung noch etwas eingedampft, wobei das Azin auskristallisiert. Auf Grund der charakteristischen Kristallform, (langgestreckte, rechteckige Blättchen) der blaugrünen Fluoreszenz der alkoholischen Lösung und ferner der Zersetzungstemperatur (210—220°) erwies sich die Substanz mit dem gelben Phenazin als identisch.

Pyrazolon des Monophenylhydrazons.



Das Monophenylhydrazon wird in Eisessig kurze Zeit gekocht und zunächst mit wenig Wasser versetzt, wobei sich eine braune Masse abscheidet. Das Filtrat davon wird dann weiter mit Wasser verdünnt, wobei ein bräunlich-gelber, kristallinischer Niederschlag, das Pyrazolon ausfällt. Zur Reinigung wird dieses in der hinreichenden Menge verdünnter Alkalilauge gelöst und die Lösung mit wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt. Von den sich ausscheidenden roten Flocken wird abfiltriert und alsdann mehr Schwefelsäure hinzugefügt. Das Pyrazolon scheidet sich jetzt in rein gelber Farbe aus. Bei nochmaliger Wiederholung dieser Operation erhält man dann eine analysenreine Substanz. Sie zeigt unter dem Mikroskop kleine, sternförmige Kristallaggregate. Beim Erhitzen zersetzt sie sich etwa bei 190° ohne scharfen Schmelzpunkt. In Alkohol und Aceton ist das Pyrazolon in der Wärme etwas löslich, in warmem Eisessig leichter. Im Gegensatz zu dem Hydrazon, das eine grüne Bülowsche Reaktion zeigt, gibt es mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenchlorid oder Kaliumbichromat eine schön blaue Färbung. Für die Analyse wurde die Substanz im Trockenschrank bei etwa 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analyse:

I 0,1340 g gaben 0,3103 g CO_2 und 0,0461 g H_2O.
II 0,1309 g gaben 14,7 ccm N bei 20° und 731 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_8O_3N_2$	Gefunden I	II
C	63,1	63,2	—
H	3,5	3,8	—
N	12,4	—	12,5

Phenylhydrazin-Additionsprodukt des Monophenylhydrazons.

Es entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. α-Oxalylacetessigester auf 2 Mol. Phenylhydrazin. 1,8 g des Esters werden in heißem Benzol gelöst und die Lösung, bevor die Kristallisation erfolgt, zu einer solchen von 2,1 g Phenylhydrazin in Benzol gegeben, es scheidet sich eine amorphe, hellgelbe Substanz aus. Das aus Benzol erhaltene Rohprodukt wird am besten aus Essigester umkristallisiert, man erhält die Substanz daraus in mikroskopisch-kleinen, hellgelben Nädelchen. Das Umkristallisieren wird zweckmäßig nur mit geringen Mengen ausgeführt, ferner muß darauf geachtet werden, daß nur gerade bis zur Lösung erwärmt wird, da durch längeres Kochen ein Übergang in das α-Dihydrazon stattfindet.

Die Substanz schmilzt bei 148° unter Zersetzung. Im Gegensatz zu dem Monohydrazon ist sie in heißem Wasser ziemlich löslich und verrät dadurch ihren Salzcharakter. Beim Erkalten der wässerigen Lösung scheidet sie sich — auch beim vorherigen Kochen — daraus unverändert ab, ein Übergang in das α-Dihydrazon findet hier also nicht statt wie in den organischen Lösungsmitteln. Analog dem Monohydrazon zeigt das Phenylhydrazin-Additionsprodukt keine Eisenchloridreaktion und gibt wie das erstere eine grüne Bülowsche Reaktion.

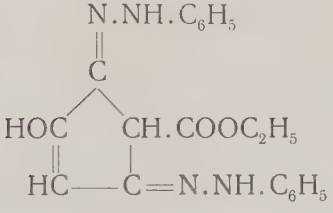
Analyse:

I 0,1499 g gaben 0,3430 g CO_2 und 0,0783 g H_2O.
II 0,1950 g gaben 25,6 ccm N bei 19° und 738 mm Druck.
III 0,1810 g gaben 24,3 ccm N bei 20° und 732 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_4N_4$	Gefunden I	II	III
C	62,8	62,4	—	—
H	5,7	5,8	—	—
N	14,7	—	14,9	15,0

Die Substanz gab in ihrer alkoholischen Lösung mit alkoholischem Kaliumäthylat in der Kälte keine Fällung, als sie jedoch in wenig Alkohol damit gekocht wurde, bildete sich ein kristallinisches Kaliumsalz (deutlicher Aschenrückstand), aus dem durch Zersetzung in Methylalkohol mit Salzsäure das gelbe Monohydrazon erhalten wurde (Schmp. 184—186°). Daß dieses vorlag, ging ferner aus der grünen Bülowschen Reaktion und dem Ausbleiben der Eisenchloridreaktion hervor. Eines der beiden Dihydrazone kam also nicht in Betracht.

α-Di-Phenylhydrazon.



Wie schon erwähnt wurde, geht das eben beschriebene Produkt bei zu langem Kochen in Essigester in das α-Dihydrazon über, dies findet noch leichter beim Kochen in Methylalkohol statt.

Zur Darstellung der Substanz in größeren Mengen geht man jedoch besser von der roten Kaliumverbindung aus, indem man auf deren wässerige Lösung essigsaures Phenylhydrazin einwirken läßt.

10 g (1 Mol.) rote Kaliumverbindung werden in 300 ccm kaltem Wasser gelöst und langsam zu einer Lösung von 8,6 g (2 Mol.) Phenylhydrazin in 100 ccm 15%iger Essigsäure hinzugefügt, wobei eine reichliche Abscheidung eines gelben Produktes stattfindet. Dieses zeigt eine intensiv rote Eisenchloridreaktion, sodaß nicht das Phenylhydrazin-Additionsprodukt vorliegen kann. Durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus

400 ccm Methylalkohol, der zur Gewinnung eines reinen Dihydrazons vorzüglich geeignet ist, erhält man dasselbe in verfilzten Fäden von fast rein weißer Farbe.

Diese Substanz aus Methylalkohol schmilzt bei raschem Erhitzen oder beim Eintauchen in ein annähernd zur Schmelztemperatur vorgewärmtes Heizbad bei etwa 170—180°, erstarrt dann, um bei etwa 200° unter starkem Aufschäumen und unter Zersetzung nochmals zu schmelzen.

Kristallisiert man die aus Methylalkohol erhaltene Substanz aus Aceton oder Äthylalkohol um, so erhält man gelblichweiße, rhombenförmige Blättchen, die beim Erhitzen direkt bei 198—202° schmelzen. Aus Äthylalkohol erhält man die Substanz leicht etwas braun gefärbt, deshalb ist Aceton als Lösungsmittel vorzuziehen.

In der oben aus Methylalkohol erhaltenen Substanz liegt vermutlich ein Anlagerungsprodukt des Lösungsmittels vor, wodurch der niedrige Schmelzpunkt hervorgerufen wird. Berührt man die aus Aceton erhaltenen Blättchen unter dem Mikroskop mit Methylalkohol, so wachsen überall die haarfeinen Nädelchen des Anlagerungsproduktes hervor.

Die alkoholische Lösung des α-Dihydrazons gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper mit rotgelber Farbe, die beim Hinzufügen von Eisenchlorid oder Kaliumbichromat in tiefblau umschlägt.

Die α-Form gibt in ihrer alkoholischen Lösung mit einer solchen von Kaliumäthylat einen reichlichen, voluminösen, gelben Niederschlag, der sich als ein Kaliumsalz erweist, da er beim Verbrennen auf dem Platinblech einen Aschenrückstand hinterläßt, der mit Salzsäure aufbraust. Durch Zersetzen dieses Salzes in Methylalkohol mit Salzsäure wird das Methylalkohol-Anlagerungsprodukt der α-Form erhalten.

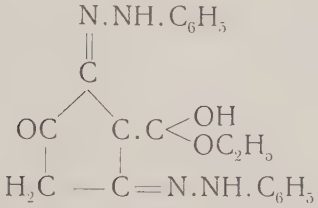
Die Analyse der aus Aceton umkristallisierten Substanz ergab für ein Dihydrazon stimmende Werte. Eine einwandsfreie Analyse des Methylalkohol-Anlagerungsproduktes ließ sich nicht ausführen, da dieses hygroskopisch ist und beim Trocknen im Exsiccator seinen Methylalkohol abgibt. Eine N-Bestimmung (III) der im Exsiccator getrockneten Substanz ergab einen Wert, der für das alkoholfreie Dihydrazon stimmt.

Analyse:

I 0,1646 g gaben 0,3959 g CO_2 und 0,0857 g H_2O.
II 0,1624 g gaben 22,8 ccm N bei 20° und 730 mm Druck.
III 0,1515 g gaben 20,8 ccm N bei 18° und 731 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{20}O_3N_4$	Gefunden I	II	III
C	65,9	65,6	—	—
H	5,5	5,8	—	—
N	15,4	—	15,7	15,5

β-Di-Phenylhydrazon.



Dieses läßt sich aus der α-Form durch längeres Kochen in hochsiedenden Lösungsmitteln, wie Eisessig und Xylol, erhalten. Eine Umlagerung der α- in die β-Form findet beim bloßen Erhitzen der ersteren offenbar nicht statt. Die α-Form wurde längere Zeit auf 180—190° erhitzt; soweit noch keine Zersetzung eingetreten war, konnte beim Übergießen mit Methylalkohol das charakteristische Anlagerungsprodukt (feine Fäden) erhalten werden, was für das Vorliegen der α-Form spricht.

Als brauchbare Methode zur Darstellung der β-Form erwies sich die folgende. Die α-Form wird in Xylol gelöst und etwa ½ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Beim Versetzen mit Petroläther scheidet sich die etwas braun gefärbte β-Form aus. Diese wird in Chloroform gelöst, zu der Lösung wenig Petroläther hinzugefügt und von den sich ausscheidenden Flocken abfiltriert. Das Filtrat versetzt man dann mit mehr Petroläther, wobei sich das β-Dihydrazon in grünlich-gelben Nadeln ausscheidet. Diese Reinigung mit Chloroform muß eventuell noch einmal wiederholt werden. Die aus Chloroform erhaltene Substanz kann nochmals aus Äthylalkohol um-

kristallisiert werden, wobei man das β-Dihydrazon in Form kleiner, quadratischer Prismen oder Täfelchen vom Schmelzpunkt 198—200° gewinnt.

Analyse:

I 0,1600 g gaben 0,3844 g CO_2 und 0,0772 g H_2O.
II 0,1827 g gaben 15,1 ccm N bei 17° und 732 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{20}O_3N_4$	Gefunden I	II
C	65,9	65,5	—
H	5,5	5,4	—
N	15,4	—	15,3

Die Eisenchloridreaktion der β-Form ist annähernd gleich wie bei der α-Form, dieselbe Konzentration der Lösungen vorausgesetzt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit roter Farbe, beim Hinzufügen von Eisenchlorid oder Kaliumbichromat nimmt die Lösung eine tiefblaue Farbe wie bei der α-Form an. Die Löslichkeitsverhältnisse der beiden Formen sind im großen und ganzen wenig von einander verschieden. In heißem Wasser und Petroläther sind sie so gut wie unlöslich. Alkohol und Aceton lösen sie in der Wärme ziemlich, in der Kälte dagegen kaum. Von heißem Eisessig und Xylol werden sie leicht gelöst. Mit Chloroform geht die β-Form ziemlich leicht in Lösung, während sich die α-Form darin weniger löst.

Eine möglichst konzentrierte alkoholische Lösung des β-Dihydrazons gibt mit einer solchen von Kaliumäthylat dasselbe Kaliumsalz wie die α-Form, jedoch in geringerer Menge als dort. Daraus läßt sich dann in gleicher Weise die α-Form erhalten.

Beim längeren Kochen der β-Form in Methylalkohol scheidet sich beim Erkalten außer dieser auch noch das Methylalkohol-Anlagerungsprodukt der α-Form aus.

Aus den Dihydrazonen ließ sich kein Pyrazolon darstellen, wie dies beim Monohydrazon der Fall war. Beim Kochen der β-Form in Eisessig kam diese beim Erkalten unverändert heraus.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf den β-Oxalylacetessigester.

Die reine β-Form wird in Alkohol gelöst, die für 1 Mol. berechnete Menge reines Phenylhydrazin hinzugegeben und kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Nach einigem Stehen fällt eine rote Substanz in mikroskopisch-kleinen Nädelchen oder Stäbchen aus, die von derselben Farbnüance wie die rote Kaliumverbindung sind. Die Ausbeute an dem roten Körper ist ziemlich gut. Die Substanz löst sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln so gut wie gar nicht, ebenso wird sie von verdünnten Säuren oder Alkalien beim Kochen kaum angegriffen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Eisenchlorid schmutzig-braun wird.

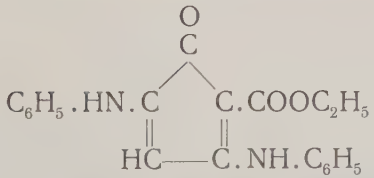
Analyse:

I 0,1778 g gaben 0,3992 g CO_2 und 0,0817 g H_2O.

II 0,1431 g gaben 13,5 ccm N bei 23° und 735 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_4N_2$	Gefunden I	II
C	61,3	61,3	—
H	5,2	5,1	—
N	10,2	—	10,5

Dianilid des Oxalylacetessigeesters.



Die wässerige Lösung der roten Kaliumverbindung (1 Mol.) wird mit einer solchen von Anilin (2 Mol.) in Essigsäure versetzt; es scheidet sich eine rote Masse in guter Ausbeute aus. Das Rohprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert, wobei man die Substanz in prächtigen Blättchen von der Gestalt lang-

gestreckter Parallelogramme erhält. Im auffallenden Lichte zeigen sie dunkelroten bis schwarzen Glanz, in der Durchsicht erscheinen sie von rubinroter Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 190—193°. Die Substanz ist in Wasser, Äther und Petroläther so gut wie unlöslich, in Alkohol und Benzol in der Wärme mäßig löslich.

Die leichte Darstellung, sowie die charakteristische Kristallform des Anilinderivates wurden mehrfach zum Nachweis der roten Kaliumverbindung benutzt.

Analyse:

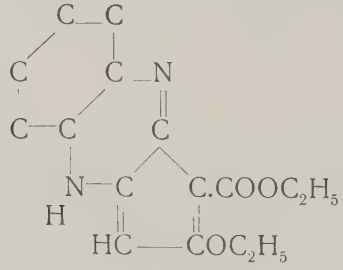
I 0,1716 g gaben 0,4498 g CO_2 und 0,0828 g H_2O.

II 0,1817 g gaben 14,0 ccm N bei 19° und 737 mm Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_3N_2$	Gefunden I	II
C	71,8	71,5	—
H	5,4	5,4	—
N	8,4	—	8,7

Als die wässerige Lösung der roten Kaliumverbindung mit einer essigsauren Lösung von Monomethylanilin versetzt wurde, fand keine Reaktion statt.

Phenazin des Oxalyläthoxycrotonsäureesters.



10 g (1 Mol.) der roten Kaliumverbindung werden in kaltem Wasser gelöst und mit einer wässerigen Lösung von 7,2 g (1 Mol.) Orthophenylendiaminchlorhydrat u. 6,6 g (2 Mol.) Natriumacetat versetzt; es tritt sofort eine reichliche Ausscheidung einer roten Substanz ein. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton erhält man sie in schönen roten Nadeln. Das Azin schmilzt bei 183—185° unter Zersetzung. In Wasser, Äther und Petroläther ist es unlöslich, Alkohol, Benzol und

Aceton lösen es in der Kälte kaum, in der Hitze etwas mehr, in heißem Eisessig ist es dagegen ziemlich löslich.

Analyse:

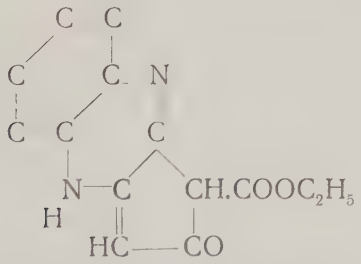
I 0,1490 g gaben 0,3680 g CO_2 und 0,0805 g H_2O.

II 0,1698 g gaben 15,2 ccm N bei 19° und 727 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3N_2$	Gefunden I	II
C	67,6	67,4	—
H	5,7	6,0	—
N	9,9	—	10,0

Wird die Darstellung des Azins bei Gegenwart überschüssiger Essigsäure vorgenommen, so findet merkwürdigerweise keine Abspaltung der Äthylgruppe statt, wie dies nach dem sonstigen Verhalten der Äthoxylgruppe erwartet werden könnte. Erst durch Kochen des roten Azins mit etwa 50%iger Essigsäure findet dieser Vorgang statt, indem das gelbe Azin entsteht. Dieses so erhaltene Präparat stimmt mit dem aus dem α-Oxalylacetessigester erhaltenen gelben Azin in der Kristallform und der Zersetzungstemperatur vollständig überein und zeigt auch die charakteristische blaugrüne Fluorescenz der Lösungen des gelben Azins, welche dem roten fehlt.

Phenazin des Oxalylacetessigesters.



Die alkoholischen Lösungen äquivalenter Mengen des α-Oxalylacetessigesters und des Orthophenylendiamins werden miteinander vereinigt; nach kurzer Zeit scheidet sich eine Substanz in schönen hellgelben, langen rechteckigen Blättchen aus. Beim Erhitzen tritt zwischen 210—220° Zersetzung ein. In ihren Lösungen, namentlich der alkoholischen, zeigt die

Substanz eine schöne blaugrüne Fluorescenz, eine Eigenschaft, die bekanntlich vielen Azinderivaten zukommt. In Salzsäure und verdünnter Alkalilauge ist die Verbindung mit grüner Fluorescenz löslich.

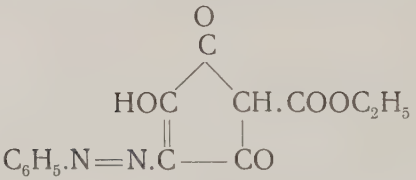
Analyse:

I 0,1722 g gaben 0,4123 g CO_2 und 0,765 g H_2O.

II 0,1601 g gaben 15,6 ccm N bei 19° und 732 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3N_2$	Gefunden I	Gefunden II
C	65,6	65,3	—
H	4,7	5,0	—
N	10,9	—	10,9

Benzolazo-Oxalylacetessigester.



1 Mol. Anilin wird in der zehnfachen Menge Wasser und der für $2^1/_2$ Mol berechneten Menge konzentrierter Salzsäure gelöst, die Lösung gut mit Eis gekühlt und durch Zusatz der genau für 1 Mol. berechneten Menge Natriumnitrit das Anilin in Diazobenzolchlorid verwandelt. Zu dieser Diazobenzolchlorid-Lösung wird dann 1 Mol. der roten Kaliumverbindung hinzugegeben; es fällt dabei sofort ein tief orangeroter Niederschlag aus. Aus 10 g des roten Kaliumsalzes wurden 6—7 g Rohprodukt erhalten. Dieses wird aus Aceton zweimal umkristallisiert, man erhält dann schöne rote Blättchen bezw. Nadeln, welche die Form von langgestreckten Parallelogrammen zeigen. Beim Erhitzen der Substanz tritt bei etwa 180° Zersetzung ein. In Wasser, Äther und Petroläther ist sie unlöslich, in Alkohol, Benzol und Aceton in der Wärme mäßig löslich, in heißem Eisessig leichter.

Analyse:

I 0,1882 g gaben 0,4002 g CO_2 und 0,0760 g H_2O.

II 0,1919 g gaben 16,9 ccm N bei 19° und 729 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_5N_2$	Gefunden I	II
C	58,3	58,0	—
H	4,2	4,5	—
N	9,7	—	9,8

Die Einwirkung des Diazobenzolchlorids geschieht am besten wie eben geschildert in schwach salz- oder essigsaurer Lösung, wobei die freie Azoverbindung sofort ausfällt. Wird dagegen zu der sodaalkalischen Lösung der roten Kaliumverbindung die Diazobenzolchloridlösung langsam hinzugegeben, so erhält man zunächst das Alkalisalz der Azoverbindung. Durch Zersetzung dieses Salzes mit verdünnter Schwefelsäure kann dann die freie Azoverbindung gewonnen werden. Die Ausbeute ist jedoch auf diesem Wege etwas geringer.

Der α-Oxalylacetessigester reagiert ebenfalls mit Diazobenzolchlorid, aber nur in sodaalkalischer Lösung, wobei man das Natriumsalz der Azoverbindung erhält.

Der gleiche Versuch wurde auch mit dem β-Oxalylacetessigester angestellt, hierbei entstand nur eine geringe Ausscheidung brauner Flocken.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf den α-Oxalylacetessigester.

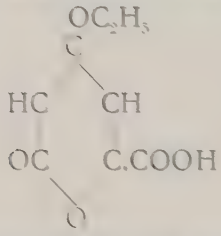
Es wurde nach der Methode von Schotten-Baumann verfahren, indem die alkalische Lösung sowohl des Kaliumsalzes des Oxalyläthoxycrotonsäureesters, als auch des α-Oxalylacetessigesters mit Benzoylchlorid und Äther längere Zeit geschüttelt wurde. Im Äther konnte nichts nachgewiesen werden. Beim Ansäuern der wässerigen alkalischen Lösung fiel ein weißer kristallinischer Niederschlag aus, der sich als Benzoesäure (Schmp. 121°) erwies.

Ferner wurde auch die Methode von Claisen versucht. Der α-Oxalylacetessigester wurde in Pyridin (aus dem Zinksalze) gelöst und die für 2 Mol. berechnete Menge Benzoylchlorid hinzugefügt. Nach mehrstündigem Stehen wurde die Lösung in verdünnte Schwefelsäure gegossen, wobei sich eine rotbraune, etwas schmierige Masse ausschied, aus der sich jedoch keine Substanz isolieren ließ.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf den α-Oxalylacetessigester.

1 Mol. Ester und die für 2 Mol. berechnete Menge Phenylisocyanat wurden in einem gut getrockneten Röhrchen eingeschlossen. Es trat zunächst keine sichtbare Reaktion auf, auch nach mehrtägigem Stehen zeigte sich keine Veränderung. Es wurde daher das Gemisch längere Zeit auf 100° erwärmt und alsdann dieses mit Äther versetzt, wobei das Phenylisocyanat in Lösung ging. Der Rückstand erwies sich als unveränderter Ester (Schmp. 145—15°). Ebenso konnte bei mehrstündigem Kochen des Esters mit Phenylisocyanat in Benzol keine Einwirkung beobachtet werden.

4-Äthoxyl-1,2-Pyron-6-Carbonsäure.



20 g der roten Kaliumverbindung werden mit etwa 600 ccm gewöhnlichem Alkohol 1—2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade gekocht, bis das Kaliumsalz vollständig in Lösung gegangen ist und diese eine gelbe Farbe angenommen hat. Die noch heiße alkoholische Lösung wird filtriert. In dem erkalteten Filtrat scheidet sich das etwas braun gefärbte Kaliumsalz der Pyroncarbonsäure in reichlichen Mengen aus.

Bei mehrstündigem Kochen der roten Kaliumverbindung in getrocknetem absolutem Alkohol fand eine Veränderung nicht statt.

Wird die konzentrierte wässerige Lösung des Pyronsalzes mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so scheidet sich die Pyroncarbonsäure als eine etwas gelb gefärbte Masse aus (10 g). Durch Umkristallisieren aus Benzol oder Chloroform erhält man sie in weißen Nadeln, welche sehr unscharf zwischen 120—160° schmelzen, ohne daß dabei eine Veränderung der Substanz beobachtet werden konnte. In kaltem Wasser und

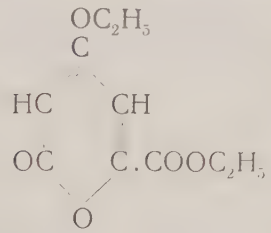
heißem Petroläther ist sie kaum, in heißem Wasser und Chloroform dagegen ziemlich leicht löslich. Von Alkohol, Aceton und Eisessig wird sie schon in der Kälte leicht aufgenommen.

Analyse:

0,1723 g gaben 0,3283 g CO_2 und 0,0664 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_8O_5$		Gefunden
C	52,2	52,0
H	4,4	4,3

4-Äthoxyl-1,2-Pyron-6-Carbonsäureester.



Die absolut-alkoholische Lösung der Pyroncarbonsäure wird mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Beim Abdunsten des Alkohols und Wegnehmen der Salzsäure durch Stehenlassen der Lösung im evakuierten Exsiccator über Chlorcalcium und festem Kali wird der Ester in langen, glänzend-weißen Nadeln erhalten. Zur vollständigen Reinigung werden diese in wenig Chloroform gelöst und die Lösung mit Petroläther bis zur eben beginnenden Ausscheidung versetzt. Der Ester zeigt einen Schmelzpunkt von 84—86°. In heißem Wasser ist er weniger löslich als die Säure, während er organischen Lösungsmitteln gegenüber eine größere Löslichkeit zeigt.

Analyse:

0,1856 g gaben 0,3839 g CO_2 und 0,0974 g H_2O.

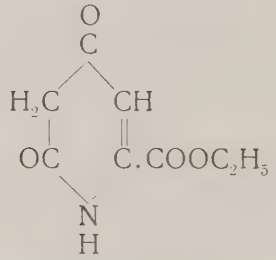
Berechnet für $C_{10}H_{12}O_5$		Gefunden
C	56,6	56,4
H	5,6	5,9

Einwirkung von Kaliumäthylat auf den Pyronester.

1 Mol. des Esters wird in wenig kaltem Benzol gelöst und die Lösung mit einer alkoholisch-ätherischen Kalium-

äthylatlösung (1 Mol.) zusammengebracht. Es tritt momentan Gelbfärbung ein, die Farbe schlägt jedoch sofort in tiefrot um und bald erstarrt die ganze Lösung zu einer gallertigen roten Masse. Nach eintägigem Stehen wird das nunmehr körnig gewordene Produkt abgesaugt. Durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol erhält man es in mikroskopisch-kleinen, roten Nädelchen, welche bei 240° unter Zersetzung schmelzen. Auch durch die Möglichkeit, die Anilinverbindung und das α-Dihydrazon des Oxalylacetessigesters daraus herzustellen, erwies sich dieses rote Produkt als das Kaliumsalz des Oxalyläthoxycrotonsäureesters.

2,4-Oxy-6-Pyridincarbonsäureester.



Die alkoholische Lösung des Pyronesters wird mit etwa der gleichen Menge konzentriertem, wässerigem Ammoniak kurze Zeit gekocht. Beim Erkalten scheidet sich in der filtrierten Lösung das Pyridinderivat in farblosen Nadeln aus (Schmp. 198—200°). Wird die Substanz mit Zinkstaub gemischt im Röhrchen erhitzt, so tritt ein deutlicher Pyridingeruch auf. In heißem Wasser und Alkohol ist sie ziemlich löslich, die wässerige Lösung zeigt neutrale Reaktion.

Analyse:

I 0,1858 g gaben 0,3570 g CO_2.
II 0,1698 g gaben 0,3252 g CO_2 und 0,0779 g H_2O.
III 0,2104 g gaben 14,5 ccm N bei 19° und 737 mm Druck.

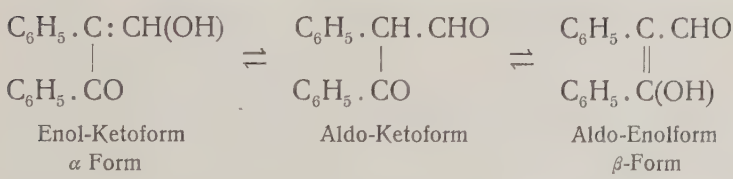
	Berechnet für	Gefunden		
	$C_8H_9O_4N$	I	II	III
C	52,4	52,4	52,2	—
H	4,9	—	5,1	—
N	7,6	—	—	7,8

Anhang.

Über die Kondensation von Ameisensäureester mit Acenaphtenon

Die von W. Wislicenus beim Formylphenylessigester aufgefundene interessante Isomerie, die sich als ein Desmotropiefall darstellt, konnte von ihm und Ruthing[1]) auch noch beim Formyldesoxybenzoin konstatiert werden. Es war daher wünschenswert, noch andere analoge Formylverbindungen auf diese Erscheinung hin zu untersuchen.

Zum Verständnis dieser Isomerie sei kurz folgendes erwähnt. Das Formyldesoxybenzoin existiert in drei Formen:



Enol-Ketoform
α Form

Aldo-Ketoform

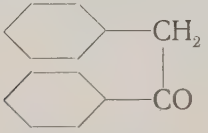
Aldo-Enolform
β-Form

Von diesen ist die α- und β-Form in freiem Zustande isoliert worden, während die Aldo-Ketoform nur in alkoholischen Lösungen nachgewiesen werden konnte. Je nach der Art der Zersetzung des betreffenden Alkalisalzes, und nach Wahl des Lösungsmittels kann entweder die α- oder β-Form erhalten werden. Diese beiden Formen geben eine Eisenchloridreaktion infolge der Enolgruppe, die in beiden vorhanden ist, dagegen kommt nur der β-Form die Aldehydreaktion mit fuchsin-

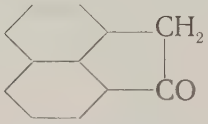
1. W. Wislicenus und Ruthing, Annalen **379**, 229.
Vgl. auch Ruthing, Diss. Tübingen 1910.

schwefliger Säure zu. In alkoholischer Lösung (speziell Metylalkohol) der α- und β-Form bildet sich nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen der β-Form und der Aldo-Ketoform heraus, was aus dem fast völligen Verschwinden der Eisenchloridreaktion hervorgeht, denn der letzteren Form kommt keine solche zu.

In naher Beziehung zum Desoxybenzoin steht das Acenaphtenon, wie aus ihren Konstitutionsformeln ersichtlich ist.



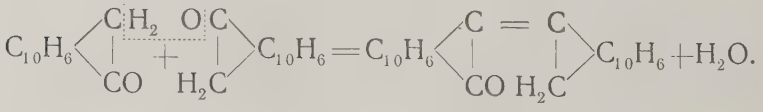
Desoxybenzoin



Acenaphtenon

Der Gedanke, daß sich das Acenaphtenon in analoger Weise mit Ameisensäureester kondensieren lassen würde, lag daher nahe. Diese Vermutung bestätigte sich auch, dagegen konnte die beim Formyldesoxybenzoin vorhandene Isomerie bei dem Formylacenaphtenon nicht beobachtet werden.

Die Kondensation wird wie beim Desoxybenzoin mit molekularen Mengen Acenaphtenon und Ameisensäureester in alkoholisch-ätherischer Lösung bei Gegenwart von einem Mol. Natriumäthylat als Kondensationsmittel ausgeführt. Dabei erhält man jedoch kein einheitliches Produkt, sondern zwei Körper: die Natriumverbindung des erwarteten Formylacenaphtenons und eine Substanz, die sich mit dem von Graebe schon dargestellten Biacenaphtylidenon als identisch erwies. Graebe[1]) erhielt letzteres aus zwei Molekülen Acenaphtenon durch Einwirkung alkoholischer Alkalilösung unter Wasseraustritt:

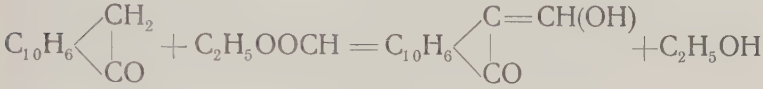


Acenaphtenon

Biacenaphtylidenon

1. Graebe und Jequier, Annalen **290,** 202.

Demnach ist es auch verständlich, daß bei der Kondensation des Acenaphtenons mit Ameisensäureester das Natriumäthylat, das in analoger Weise wie das Alkali bei Graebes Versuch wirkt, die Bildung des Biacenaphtylidenons veranlaßt. Dieser zuletztgenannte Körper bildet sich in vorwiegender Menge, während das Formylacenaphtenon, das in erster Linie erwartet worden war, nur zum geringern Teil entsteht.



Acenaphtenon Ameisensäureester Formylacenaphtenon

Das Formylacenaphtenon stellt eine gelbe Substanz dar, welche in feinen Nädelchen kristallisiert, sich sublimieren läßt und bei 168—170° (unkorr.) schmilzt. Eine grüne Eisenchloridreaktion und eine Kupferverbindung sind ferner für ihr Verhalten charakteristisch.

In der oben angeführten Reaktionsgleichung habe ich absichtlich die Struktur des Formylacenaphtenons so angenommen, wie sie der Enol-Ketoform des Formyldesoxybenzoins entspricht. Dies möchte ich hier kurz begründen.

Die Substanz existiert in nur einer Form, dafür sprechen die vorliegenden Tatsachen.

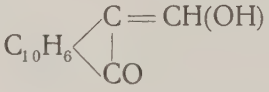
Es konnte nur ein Schmelzpunkt beobachtet werden, der bei der kristallisierten und sublimierten Substanz nicht verschieden war. Lösungsmittel hatten keinen Einfluß, denn durch Umkristallisieren aus Wasser, Alkohol und Benzol wurde stets die gleiche Form erhalten.

Auch die Zersetzung des Natriumsalzes durch Schwefelsäure ergab nur einen Körper, dabei war die Art der Zersetzung — langsames Hinzufügen sehr verdünnter Schwefelsäuren zu der wässerigen Lösung des Salzes, oder Eintragen desselben in eine 25%ige kalte Schwefelsäure — ohne Belang.

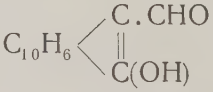
In der methylalkoholischen Lösung des Formylacenaphtenons konnte ferner die Bildung eines Gleichgewichtszustandes, bei der die Aldo-Ketoform entsteht, nicht beobachtet

werden, da sich ein Unterschied in der Färbung mit Eisenchlorid bei einer alten und bei einer frisch bereiteten Lösung nicht zeigte.

Welche von den drei möglichen Formen liegt jedoch vor? Die Aldo-Ketoform scheidet aus, denn das Formylacenaphtenon zeigt deutliche Eisenchloridreaktion (Grünfärbung). Es kommen also nur noch die beiden Enolformen (α- oder β-Form) in Betracht. Da von diesen nur einer die Aldehydreaktion mit fuchsinschwefeliger Säure zukommt, so haben wir in diesem Reagens ein Mittel, um zu entscheiden, welche der beiden Formen vorliegt. Eine Aldehydreaktion konnte nicht nachgewiesen werden, es kann das Formylacenaphtenon daher nur die Enol-Ketoform besitzen.



Auf Grund dieser Struktur ist das Formylacenaphtenon als ein Derivat des Acenaphtens aufzufassen. Die Aldo-Enolform:

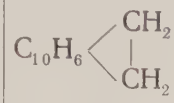
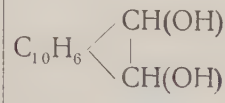
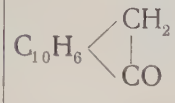
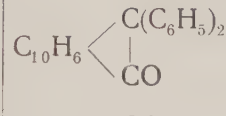
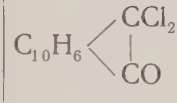
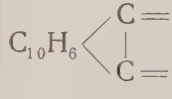
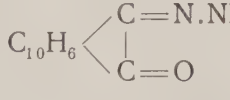
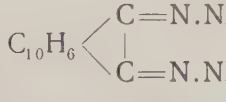
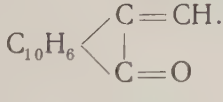
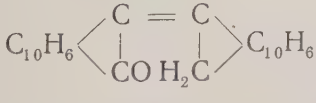
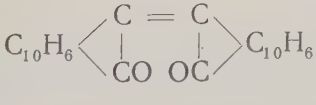


dagegen würde sich vom Acenaphtylen ableiten. Damit steht im Einklang die von Graebe[1]) vertretene Ansicht. Nach dieser zeigt das Acenaphten die „Tendenz zur Bildung von Derivaten, welche sich von diesem Kohlenwasserstoffe selbst und nicht vom Acenaphtylen herleiten."

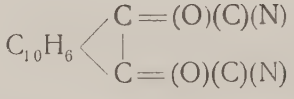
Als weitere Bestätigung für die Enol-Ketoform, scheint mir eine Beziehung zwischen Farbe und Konstitution bei den Acenaphtenderivaten von Bedeutung. Dies geht aus folgender Zusammenstellung einiger Verbindungen hervor, die größtenteils den Arbeiten Graebes[2]) entnommen sind.

---

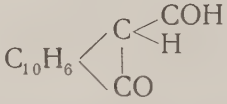
1) Graebe und Jequier, Annalen **290,** 196.
2) Annalen **276,** 1 ff. und **290,** 195 ff.

Substanz	Formel	Farbe	Literatur-angabe
Acenaphten		farblos	—
Acenaphten-glycoll		„	Ewan und Cohen, Soc. (1889) 580.
Acenaphtenon		„	A. **290,** 195.
Diphenyl-acenaphtenon		„	Zsuffa B. **43,** 2915.
Dichlor-acenaphtenon		„	A. **290,** 199.
Acenaphten-chinon		gelb	A. **276,** 3.
Hydrazon des Acenaphten-chinons		orange	A. **276,** 10.
Dihydrazon des Acenaph-tenchinons		gelb	A. **276,** 11.
Benzyliden-acenaphtenon		„	A. **290,** 204.
Biacenaphtyli-denon		„	A. **290,** 202.
Biacenaphtyli-dendion		orange-rot	A. **276,** 19.

Hieraus ergibt sich, daß eine Färbung bedingt wird durch die Atomgruppierung:



Dementsprechend müssen gefärbte Derivate des Acenaphtens, bei denen andere chromophore Gruppen nicht in Betracht kommen, diesen Atomkomplex enthalten. Wenden wir diese Regel auf den speziellen Fall des Formylacenaphtenons an, so ergibt sich dafür ein neuer Beweis für seine obige Konstitution. Auf Grund seiner Farbe muß es diese Gruppierung besitzen, welche nur der Enol-Ketoform zukommt. Die Aldo-Ketoform:

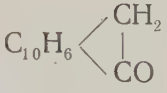


dagegen müßte, wenn sie überhaupt möglich wäre farblos sein.

Von einer weiteren Untersuchung des Formylacenaphtenons, vor allem auch möglicher Derivate deselben, mußte infolge der Schwierigkeit, das Ausgangsmaterial in größeren Mengen herzustellen, abgesehen werden [1]).

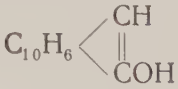
Die angestellten Versuche ergeben kurz zusammengefaßt folgendes.

Für das Acenaphtenon wurde analog dem Desoxybenzoin das Vorhandensein einer reaktionsfähigen Methengruppe bewiesen und damit zugleich eine Bestätigung der von Graebe aufgestellten Konstitutionsformel des Acenaphtenons erbracht, wonach dieses als Keton:



1) Nach einer Patentvorschrift der Badischen Anilin- und Sodafabrik (DRP. 230237, ref. Centralblatt 1911, I, 359), die ich noch nachträglich fand, dürfte sich für die Darstellung des Acenaphtenons keine Schwierigkeit mehr ergeben. Es wird nach diesem Verfahren aus dem Chlorid der α-Naphtylessigsäure durch Einwirkung von Aluminiumchlorid gewonnen.

und nicht als Oxyacenaphtylen:



aufzufassen ist.

Bei der mit Ameisensäureester und Acenaphtenon ausgeführten Kondensation erhält man die Formylverbindung nur in geringer Ausbeute, zum grössern Teil verläuft die Reaktion unter Bildung von Biacenaphtylidenon, indem zwei Acenaphtenonmoleküle unter Wasseraustritt zusammentreten.

Dem Formylacenaphtenon kommt die für das Formyldesoxybenzoin geltende Isomerie nicht zu, es existiert nur in einer Form und zwar der Enol-Ketoform.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Acenaphtenons.

Das zu den Versuchen erforderliche Acenaphtenon wurde nach der von Graebe[1]) beschriebenen Methode dargestellt. Nach dieser wird das Acenaphten zunächst durch Oxydation mit Natriumbichromat und Eisessig in das Chinon übergeführt. Dieses wird dann mit Zinkstaub und Eisessig reduziert, dann die mit Wasser ausgefällte Masse der Destillation mit überhitztem Wasserdampf unterworfen, wobei das Acenaphtenon rein übergeht. Letzteres ist jedoch eine ziemlich langwierige Operation. Um z. B. 1 g Acenaphtenon zu erhalten, mußten etwa 2—3 l. Flüssigkeit überdestilliert werden. Die Oxydation, die viermal mit je 50 g Acenaphten angestellt wurde, ergab im ganzen eine vorgeschriebene Ausbeute von 96 g Chinon. Eine wesentlich geringere Ausbeute wurde bei der Reduktion erhalten. Trotz genauer Einhaltung der von Graebe gemachten Angaben über die Reduktion und trotz vollständiger Wasserdampfdestillation, konnte ich nur etwa 15 g Acenaphtenon erhalten, also etwa 15 % vom angewandten Chinon während nach Graebe die Ausbeute bei gut gelungener Reduktion 35—37 % betragen soll.

Kondensation des Acenaphtenons mit Ameisensäureester.

Zu einer gut gekühlten Lösung von 1,2 g (1 Mol.) Natrium in 40 ccm absolutem, über Natrium destilliertem Alkohol, werden 4 g (1 Mol.) säurefreier Ameisensäureester gegeben und das ganze unter Feuchtigkeitsausschluß mehrere Stunden

1) Graebe und Gfeller, Annalen **276,** 4; ferner Graebe und Jequier, Annalen **290,** 198.

in der Kälte stehen gelassen. Hierauf wird eine Lösung von 9 g (1 Mol.) Acenaphtenon in etwa 50 ccm absolutem getrocknetem Äther hinzugefügt. Das Flüssigkeitsgemisch färbt sich rot und nimmt schließlich eine schmutzig-braune Färbung an, gleichzeitig findet Abscheidung einer rotbraunen Masse statt. Nach längerem Stehen wird diese abgenutscht und mit absolutem Äther gewaschen. Die Ausbeute an dem gelbroten Rohprodukt betrug etwa 10 g. In heißem Wasser ist es nur zum Teil mit gelber Farbe löslich, aus dieser Lösung wird durch verdünnte Schwefelsäure ein gelber, flockiger Niederschlag gefällt. Mit Benzol und Chloroform behandelt, geht ebenfalls nur ein Teil in Lösung. Das übrige bleibt ungelöst und geht auch auf weiteren Zusatz des betreffenden Lösungsmittels nicht in Lösung.

Dieses Verhalten ließ vermuten, daß hier ein Gemisch zweier Substanzen vorlag. Folgender ohne Ameisensäureester ausgeführte Versuch brachte dann weitere Aufklärung in dieser Frage.

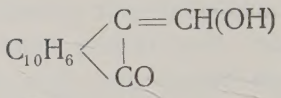
Beim Zusammenbringen einer alkoholischen Natriumäthylatlösung mit einer ätherischen Lösung des Acenaphtenons schied sich unter Tiefrotfärbung nach einigem Stehen eine Substanz ab. Durch Umkristallisieren aus Benzol wurde dieselbe in feinen gelben Nadeln, zum Teil von haarförmiger Gestalt erhalten. Sie schmolz bei 256—258° (unkorr.) und erwies sich hiedurch mit dem von Graebe dargestellten Biacenaphtylidenon als identisch, dessen Schmelzpunkt Graebe zu 262° (korr.) angibt.[1])

Nach diesem zweiten Versuche war es klar, daß sich bei der Kondensation mit Ameisensäureester ebenfalls Biacenaphtylidenon gebildet hatte. Es mußte dann dies der in Benzol lösliche Teil des Kondensationsproduktes sein.

Auf Grund der verschiedenen Löslichkeit bietet es keine Schwierigkeit, das Biacenaphtylidenon und die Natriumverbindung des Formylacenaphtenons von einander zu trennen. Das Kondensationsprodukt wird am Rückflußkühler mit Benzol extrahiert. Aus der heißen Benzollösung scheidet sich dann beim Erkalten das Biacenaphtylidenon (Schmp. 256—258°) in reinem Zustande aus.

1) Graebe und Jequier, Annalen **290**, 202.

Formylacenaphtenon.



Der in Benzol unlösliche Rückstand, das Natriumsalz des Formylacenaphtenons, stellt nach dem Trocknen ein ziegelrotes Pulver dar. Die wässerige Lösung dieses Salzes wird mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei das Formylacenaphtenon als flockiger, gelber Niederschlag ausfällt. In kaltem Wasser ist es kaum löslich, in heißem etwas mehr, ebenso in Äther und Petroläther nur wenig; in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln löst es sich dagegen ziemlich leicht. Aus wässerigem Alkohol umkristallisiert, erhält man das Formylacenaphtenon in gelben, mikroskopisch-feinen Nädelchen, welche in büschelförmigen Aggregaten angeordnet sind. Es schmilzt bei 168—170° und sublimiert in schönen gelben bis orangeroten Nadeln. Eisenchlorid erteilt der alkoholischen Lösung eine grüne Farbe. Auf Zusatz von wässeriger Kupferacetatlösung zu der gleichen Lösung scheidet sich eine grünlich-gelbe Kupferverbindung aus.

Zur Prüfung des Verhaltens der Substanz in Methylalkohol wurden zwei Kontrollversuche angestellt. Es wurden 10 mg Formylacenaphtenon in 10 ccm Methylalkohol gelöst und zwei Tage stehen gelassen. Hierauf wurde dann genau dieselbe Lösung noch einmal hergestellt und beide mit je einem Tropfen Eisenchlorid versetzt. Die genau gleiche, deutliche Grünfärbung in beiden Fällen schließt eine Veränderung in der methylalkoholischen Lösung aus.

Die Richtigkeit der Annahme einer Keto-Enolform in vorliegender Substanz ist u. a. aus dem Ausbleiben einer Aldehydreaktion gefolgert worden. Eine methylalkoholische Lösung des Formylacenaphtenons wurde mit fuchsinschwefeliger Säure längere Zeit geschüttelt. Es entstand nur eine geringe Rotfärbung der Lösung (rührt von einer Reaktion des nicht vollkommen aldehydfreien Methylalkohols her), so daß eine Aldoform nicht vorliegen kann.

Für die Analyse wurde die aus wässerigem Alkohol umkristallisierte Substanz im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analyse:

0,1793 g gaben 0,5234 g CO_2 und 0,0675 g H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_8O_2$	Gefunden
C	79,6	79,6
H	4,1	4,2.